

硅油 及二次加工品

黄文润 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

4403
2

硅油及二次加工品

黄文润 编著

化学工业出版社
化学与应用化学出版中心
·北京·

AC 246/01

43739

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

硅油及二次加工品/黄文润编著. —北京: 化学工业出版社,
2004. 1

ISBN 7-5025-4882-3

I. 硅… II. 黄… III. 硅油-加工-生产工艺 IV. TQ324. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 096955 号

硅油及二次加工品

黄文润 编著

责任编辑: 杜进祥 郭乃铎

文字编辑: 周勤 张爱霞

责任校对: 陈静

封面设计: 关飞

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订
开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 22½ 字数 558 千字
2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-4882-3/TQ·1850
定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换
京工商广临字 2003-037

内 容 提 要

本书在简述有机硅氧烷的一般知识与基本理论的基础上，深入地介绍了硅油、改性硅油及其二次加工品的制备方法、性能与用途等。全书共六章，包括导论、普通硅油、改性硅油、硅油的二次加工制品、纤维用聚有机硅氧烷整理剂、防粘纸用有机硅防粘剂等。

本书结合硅油及二次加工品领域国内外的最新进展，列举了大量的工艺配方与应用实例，涉及新品种多，技术先进，资料翔实，内容具体，实用性强。适合从事有机硅生产、科研和教学的科技人员使用、参考。

前 言

硅油及其二次加工产品的品种繁多，应用广泛，涉及国民经济各领域及人民生活的各方面。就市场销售而论，是有机硅化学品中的主要门类。

近些年来，随着我国有机硅工业的发展和应用技术的推广，硅油及其二次加工产品的研究开发、生产及应用，日益为人们所重视。在改进产品生产工艺、提高产品质量、赋予产品特殊功能、开发新品种及扩大产品应用领域等方面也取得了长足的进步。

本书以编者近几年在《有机硅材料》杂志上发表的文章为轮廓，加以扩充编写而成，也是将硅油及其二次加工产品的研究开发及应用技术领域的较新文献汇总的一个初步尝试。意在普及有机硅方面的知识和促进我国有机硅工业的发展。

书中简述了聚有机硅氧烷的一般知识及基本理论，较深入地介绍了硅油及其二次加工产品中主要品种的基本工艺技术，并列举了大量的实例、工艺配方，以增强其实用性。

参考文献中引用了大量国外专利，其符号含义如下：BE 比利时专利；DE 德国专利；EP 欧洲专利；FR 法国专利；GB 英国专利；US 美国专利；WO 国际专利。

在本书编写过程中，曾得到本行业许多同仁的支持与帮助。书稿完成之后，《有机硅材料》杂志编辑部周勤、张爱霞同志对书稿进行了仔细加工，并筹划出版工作。在本书出版之际一并表示感谢！

书中内容涉及许多学科及专业技术，限于编著者的水平，错误及不当之处在所难免。恳请各位读者批评指正。

黄文润

2003年8月于成都晨光化工研究院

目 录

第一章 导论	1
1.1 聚有机硅氧烷化学	1
1.1.1 硅原子与碳原子的比较	1
1.1.2 含硅化学键的特性	2
1.1.3 聚有机硅氧烷的结构	5
1.2 有机硅材料的产品系列	8
1.2.1 有机硅单体及中间体	8
1.2.2 有机硅材料的产品系列	12
参考文献	17
第二章 普通硅油	18
2.1 硅油的基本特性	18
2.1.1 硅油的黏度	19
2.1.2 硅油的密度和体积	24
2.1.3 硅油的热导率与比热容	25
2.1.4 硅油的挥发性与蒸气压	25
2.1.5 硅油的闪点和燃点	26
2.1.6 硅油的光线透过率	27
2.1.7 硅油的传声特性	27
2.1.8 硅油的表面张力	28
2.1.9 硅油的表面活性	28
2.1.10 硅油的润滑性	29
2.1.11 硅油的疏水性和脱模性	29
2.1.12 硅油的溶解性	31
2.1.13 硅油的耐热及耐低温性能	32
2.1.14 硅油的吸湿性及脱水处理	34
2.1.15 硅油的化学稳定性	35
2.1.16 硅油的电性能	36
2.1.17 硅油的耐辐射性	38
2.1.18 硅油的生理安全性	38
2.2 硅油的制法	39

2.2.1	二甲基硅油的制法	39
2.2.2	甲基苯基硅油的制法	47
2.2.3	甲基含氢硅油的制法	49
2.3	硅油的应用	53
2.3.1	在化妆品中的应用	53
2.3.2	在医疗及食品中的应用	54
2.3.3	用作电绝缘油	54
2.3.4	用作减震、阻尼油	55
2.3.5	在涂料、塑料中的应用	56
2.3.6	用作脱模剂、防粘剂、平滑剂	56
2.3.7	用作抛光、表面处理剂	57
2.3.8	用作热载体	58
2.3.9	用作扩散泵油	58
2.3.10	在粉体处理中的应用	58
2.3.11	硅油的清除方法	59
	参考文献	59

第三章 改性硅油 62

3.1	氨基硅油	63
3.1.1	分子结构的表征	63
3.1.2	氨基硅油的制法	64
3.1.3	氨基硅油的应用	77
3.2	环氧改性硅油	78
3.2.1	分子结构的表征	78
3.2.2	环氧改性硅油的制法	79
3.2.3	环氧改性硅油的应用	84
3.3	羧基改性硅油	87
3.3.1	羧基改性硅油的制法	87
3.3.2	羧基改性硅油的应用	88
3.4	醇基改性硅油	89
3.4.1	醇基改性硅油的制法	89
3.4.2	醇基改性硅油的应用	92
3.5	酚基改性硅油	92
3.5.1	酚基改性硅油的制法	92
3.5.2	酚基改性硅油的应用	94
3.6	巯基改性硅油	94
3.6.1	巯基改性硅油的制法	94
3.6.2	巯基改性硅油的应用	95

3.7 丙烯酰氧基及甲基丙烯酰氧基改性硅油	95
3.7.1 丙烯酰氧基及甲基丙烯酰氧基改性硅油的制法	95
3.7.2 丙烯酰氧基及甲基丙烯酰氧基改性硅油的应用	98
3.8 甲基长链烷基硅油	98
3.8.1 甲基长链烷基硅油的制法	99
3.8.2 甲基长链烷基硅油的应用	102
3.9 甲基三氟丙基硅油	103
3.9.1 甲基三氟丙基硅油的制备	105
3.9.2 甲基三氟丙基硅油的应用	105
3.10 聚醚改性硅油	105
3.10.1 聚醚改性硅油的制法	106
3.10.2 聚醚改性硅油的应用	117
3.11 其它品种的改性硅油	123
3.11.1 长链烷基与聚醚共改性硅油	123
3.11.2 长链烷基醚与聚醚共改性硅油	124
3.11.3 环氧与聚醚共改性硅油	125
3.11.4 氨基与聚醚共改性硅油	125
3.11.5 甘油醚基改性硅油	127
3.11.6 磷酸酯基改性硅油	130
3.11.7 糖基及糖基与聚醚共改性硅油	131
3.11.8 甜菜碱基改性硅油	132
3.11.9 聚二有机硅氧烷-聚醚嵌段共聚改性硅油	133
参考文献	137

第四章 硅油的二次加工制品 147

4.1 硅脂、硅膏	147
4.1.1 锂皂基硅油润滑脂	148
4.1.2 白炭黑硅油膏	154
4.1.3 其它品种的硅油润滑脂及硅油膏	156
4.2 硅油消泡剂	161
4.2.1 油型及油膏型消泡剂	161
4.2.2 溶液型消泡剂	164
4.2.3 乳液型消泡剂	164
4.2.4 自乳化型硅油消泡剂	166
4.2.5 粉末固体型硅油消泡剂	169
4.2.6 硅油消泡剂的选择及使用时应注意的问题	169
4.3 硅油脱模剂	170
4.3.1 油型脱模剂	170

4.3.2	溶液型硅油脱模剂	174
4.3.3	乳液型硅油脱模剂	175
4.3.4	油膏型硅油脱模剂	182
4.3.5	气雾剂型硅油脱模剂	182
4.4	化妆品用硅油制剂	182
4.4.1	化妆品用硅油乳液	182
4.4.2	其它化妆品用硅油制剂	195
	参考文献	201
第五章 纤维用聚有机硅氧烷整理剂		208
5.1	纤维用聚有机硅氧烷防水整理剂	208
5.2	纤维用聚有机硅氧烷柔软剂	210
5.2.1	高摩尔质量聚二甲基硅氧烷为主体的乳液型柔软整理剂	210
5.2.2	氨基改性聚有机硅氧烷柔软整理剂	216
5.2.3	氨基改性聚有机硅氧烷再改性柔软整理剂	229
5.2.4	氨基与其它有机基共改性的柔软剂	245
5.2.5	其它化学结构的氨基改性硅油及共聚物为主成分的柔软剂	248
5.2.6	环氧改性聚有机硅氧烷为主成分的柔软剂	262
5.2.7	环氧烃基与其它有机基共改性的有机聚硅氧烷为主成分的柔软剂	267
5.2.8	羧基改性聚有机硅氧烷为主成分的柔软剂	272
5.2.9	1,2-有机二醇基改性聚有机硅氧烷乳液型柔软剂	273
5.3	纤维用聚有机硅氧烷疏水疏油处理剂	276
5.4	纤维用聚有机硅氧烷防滑移剂	278
5.4.1	阳离子型聚有机硅氧烷微乳液防滑移剂的制备	279
5.4.2	阴离子型聚有机硅氧烷微乳液防滑移剂的制备	280
5.5	纤维用聚醚改性聚有机硅氧烷亲水性处理剂	281
5.5.1	聚醚改性硅油分子中引入烷氧基的亲水性处理剂	281
5.5.2	聚醚改性硅油与乙二醛复配的亲水性处理剂	283
5.6	纤维用有机硅抗微生物处理剂	284
5.7	玻璃纤维用聚有机硅氧烷处理剂	284
	参考文献	285
第六章 防粘纸用有机硅防粘剂		291
6.1	有机硅防粘剂的基本条件及评价方法	291
6.2	防粘纸的剥离性能与有机硅防粘剂的关系	292
6.3	有机硅防粘剂的品种及产品形态	293
6.3.1	缩合型有机硅防粘剂	294
6.3.2	加成型有机硅防粘剂	297

6.3.3 紫外光固化型有机硅防粘剂	329
6.3.4 电子束固化型有机硅防粘剂	340
参考文献	343
附录 常用符号略语表	348

第一章 导 论

1.1 聚有机硅氧烷化学

1.1.1 硅原子与碳原子的比较

硅原子 (Si) 与碳原子 (C) 同属于元素周期表的第 IV 主族, C 在第二周期, 而 Si 在第三周期 (见图 1-1)。从 Si 在周期表中的位置与电子结构出发, 比较 Si 与 C 的差别, 主要不同列于表 1-1。

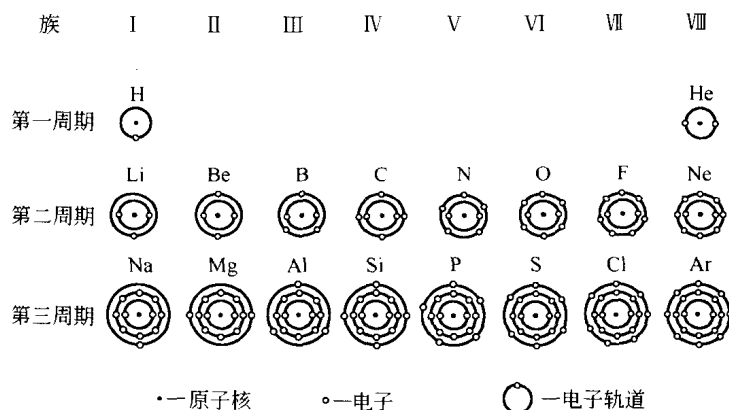


图 1-1 Si 与 C 在元素周期表中的位置及电子结构

表 1-1 Si 和 C 的主要差别

项 目	Si	C	项 目	Si	C
原子序数	14	6	3d 电子层	有空轨道, 成 $d\pi p\pi$ 键	无 3 层电子, 无配位
电子结构	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	$1s^2 2s^2 2p^2$	化合价	+4, 可扩张至 +5, +6	+4, 不能扩张
外层电子	sp^3 杂化	sp^3 杂化	活性中间体	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \cdot \\ \diagdown \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} : \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \cdot \\ \diagdown \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} : \\ \diagdown \end{array}$
共价半径/nm	0.117	0.0772			
电负性	1.8	2.5			

Si 有 14 个电子, 分三层排列; C 有 6 个电子, 分两层排列。Si 与 C 的最大区别是共价半径较大 (图 1-2)。Si 成键时用的是主量子数为 3 的轨道, 所以硅键比相应的碳键长。这是在许多反应中, 含硅基团的空间位阻比预想的小的原因。原子的核电荷数与原子序数相同, 所以 Si 的核电荷数比 C 大, 其荷外电子也多, 核电荷受到的屏蔽效应也大; 因

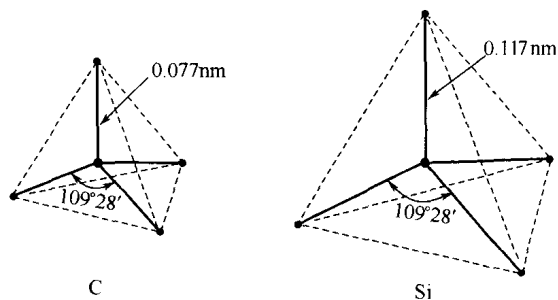


图 1-2 C 与 Si 的共价半径与键角

此 Si 的电负性较小，与同为第 IV 主族的 Ge 和 Sn 相近（表 1-2）。

表 1-2 元素的电负性

H						
2.1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.3	1.7	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.3	1.7	1.8	2.1	2.4
Cs	Ba					
0.7	0.9					

从图 1-1 的电子结构可以看出，C 和 Si 的价电子层中有相同数目的 s 电子和 p 电子，皆为半满。与惰性元素相比，都缺少四个电子；所以都能与电负性较高的元素（如 Cl，电负性为 3.0）和电负性较低的元素（如 H，电负性 2.1）结合，达到共价饱和。而 Si 更趋向于和电负性较强的元素形成化合物，特别是氧。

通常，在硅化合物中 Si 是四配位的，轨道杂化的主要形式是 sp^3 。呈四面体形状（见图 1-2）。一般情况下，硅化合物中 Si 都是 +4 价；但 Si 处于第三周期，除 s 和 p 轨道外，还有 5 个可以成键的 d 轨道，这是 C 所没有的。所以 Si 的配位数可以超过 4。配位数为 6 时，是 sp^3d^2 杂化轨道，在空间成正八面体形状（见图 1-3），例如三乙酰丙酮基硅阳离子（见图 1-4）。

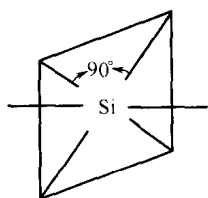


图 1-3 sp^3d^2 杂化

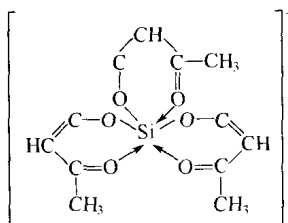


图 1-4 三乙酰丙酮基
硅阳离子

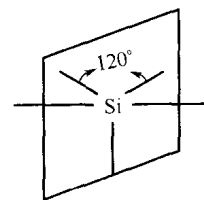


图 1-5 sp^3d 杂化

配位数为 5 时是 sp^3d 杂化轨道，在空间成双锥体（六面体）形状（如图 1-5 所示）。

Si 与 C 的这些差异进而影响其化合物的物理性质和化学反应活性，使 Si、C 化合物的性质有较大的不同。

1.1.2 含硅化学键的特性

构成聚有机硅氧烷骨架的化学键主要是 Si—O 键、Si—C 键及 C—C 键，在合成中还要涉及 Si—H 键、Si—Cl 键及 Si—N 键等。几种元素成键的基础数据列于表 1-3。

1.1.2.1 Si—O 键的特性

Si—O 键与对应的 C—O 键有若干不同。Si 上的 3d 空轨道与氧原子的非共价电子对形成 $d\pi p\pi$ 共轭键，致使 Si—O 键带有部分双键性质。Si—O 键的键能高达 $452\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，使聚有机硅氧烷的热稳定性高；Si—O 键的键长较长，使其侧基转动的位阻较小，容易受到攻击。Si 和 O 的电负性差别较大（1.7），Si—O 键有 50% 的离子性，这是聚有机硅氧烷对离子

表 1-3 Si、O、C、H 等元素的成键情况

项 目	Si—C	C—C	Si—O	C—O	Si—H	C—H
键长/nm	0.188	0.154	0.164	0.142	0.147	0.107
键能/kJ·mol ⁻¹	368	356	452	358	393	410
离子性/%	12	—	50	22	2	4
转动能/kJ·mol ⁻¹	16.1	6.7	<0.8	11.3	—	—
键角(°)						

注：表中数值因化合物不同而异，此处只是平均值。

性反应非常敏感的原因。Si—O 键的键角很大，使 Si—O 键之间易旋转，键非常柔软。例如，由 Si—O 键做主链、两个甲基做屏蔽构成的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 非常柔软，其黏流活化能仅 8kJ·mol⁻¹。由于 Si—O 间 dπpπ 键的相互补偿和 Si—O 偶极间的互相补偿，使聚有机硅氧烷链形成螺旋状结构 (如图 1-6)；每个螺环由约 6 个左右的硅氧链节组成，甲基向外，起屏蔽作用。这样的结构使得硅氧链之间相互作用小，摩尔体积大，表面张力小。

1.1.2.2 Si—C 键的特性

Si—C 键是有机硅化合物的基本结构，主要构成侧基。这个键的键能与侧基碳链的长短有关，若为甲基，键能较大为 368kJ·mol⁻¹，对聚有机硅氧烷的稳定性有贡献；若为乙基或更长的碳链，则键能减弱 (乙基、丁基分别为 276kJ·mol⁻¹、218kJ·mol⁻¹)，而且容易氧化。侧基为苯基时，苯环上一部分 π 电子进入 Si 的 3d 轨道，形成 dπpπ 键，使硅原子与苯基结合更牢；这是含苯基的有机硅化合物比含甲基的有机硅化合物热稳定性更好的原因。Si—C 键属于共价键；但因两个元素的电负性存在差值，所以又赋予此键一定的离子键特征。另外，由于 Si 具有空的 3d 轨道，配位数可以大于 4，从而促进了 Si—C 键的异裂；因此，在离子试剂的作用下，Si—C 键能断裂，发生取代反应、消除反应、重分配反应等。

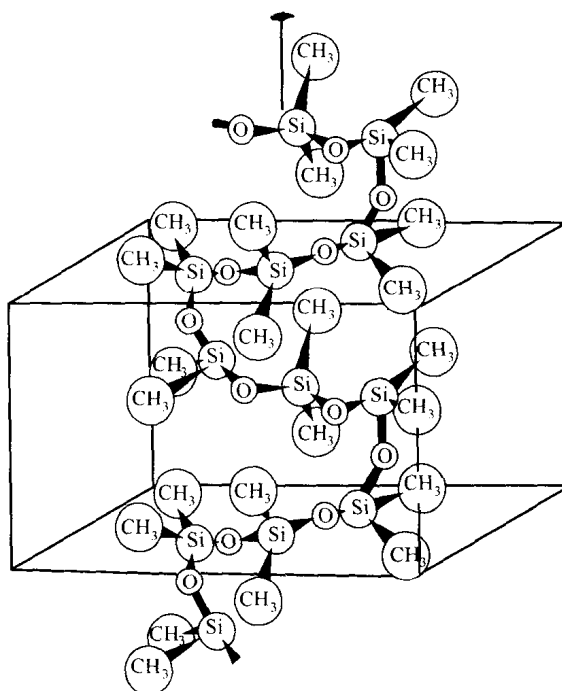
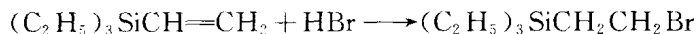
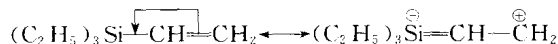


图 1-6 聚二甲基硅氧烷的晶体结构

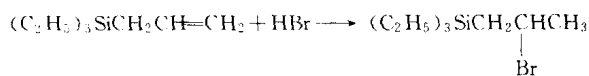
侧基为乙烯基时，加成反应不按马尔尼科夫加成反应规律进行，而是按下列方式进行：



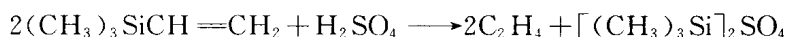
这是由于 Si 上连接的乙烯基电子云转移的结果，即：



当 $-\overline{CH=CH_2}$ 不直接连接在 Si 上时，加成反应则按马尔尼科夫规律进行，如：



硅原子上连接的乙烯基与强酸反应时，乙烯基比甲基更易从硅原子上断裂下来，反应式为：



1.1.2.3 Si—Cl 键的特性

Si—Cl 键具有强极性，键的极性方向是 $\text{Si}^+ \text{Cl}^-$ ，极易水解生成 Si—O 键。Si—Cl 键的化合物是合成一系列有机硅化合物的基本原料或中间体。Si—Cl 键由于特殊的活泼性，可以制成一系列硅官能团有机硅化合物（见图 1-7）。

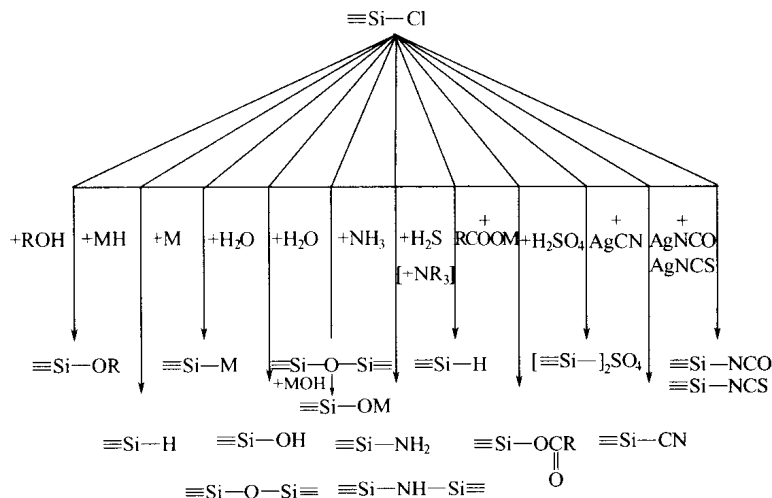
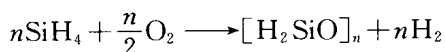


图 1-7 Si—Cl 键的化学反应

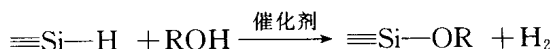
1.1.2.4 Si—H 键的特性

Si 比氢原子 (H) 电负性小，C 比 H 电负性大；这就决定了 Si—H 键的重要性质，即极性和方向性 $\text{Si}^{\delta+} \text{H}^{\delta-}$ 。特别是 Si—H 键能在温和条件下与不饱和键进行加成反应，即氢硅化反应 (Hydrosilation)，这是有机化学的重要反应之一。在高温下，Si—H 键能与芳烃、脂肪烃及卤代烃缩合，脱去卤化氢或 H_2 ，形成 Si—C 键。Si—H 键易被氧化，这与其结构有关；如 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、 Si_4H_{10} 等与空气接触会自燃甚至爆炸：



所有含 Si—H 键的化合物在加温或适当环境中都易被氧化，因而硅氢化合物在有机合成中广泛被用作还原剂。

Si—H 键在无催化剂时不发生水解，但一般玻璃的碱性就能催化水解反应。无机碱 (LiOH 、 NaOH 、 KOH)、有机碱 (吡啶、三乙胺) 都是碱性水解的催化剂。Si—H 键在催化剂存在下能与醇、酚或酸发生醇解与酸解反应：

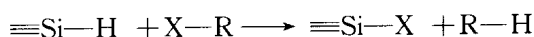


催化剂的种类很多，如碱金属氧化物、氢氧化物，有机碱，金属 (Zn 、 Al 、 B 、 Sn 、 Cr 、 Co 、 Pt 、 Pd) 的卤化物及其它金属 (Ni 、 Fe 、 Cu 、 Co 、 Pd 、 Pt)。无催化剂则不发生反应。

Si—H 键能被卤素 (X_2) 取代，这是硅氢化合物的特征反应之一；卤素能直接对 Si—H 键作用：



卤化物 RX 也能使硅氢化合物卤化：



1.1.2.5 Si—N 键的特性

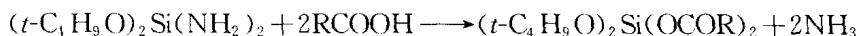
Si—N 键的键能比 Si—O 键小，但由于氮原子 (N) 的给电子性比 O 强，故 $p\pi d\pi$ 共轭更强；Si—N 键的热稳定性与 Si—O 键相近。Si—N 键不耐水解，酸、碱都能起到加速水解的作用。Si—N 键水解的难易，受 Si—N 键周围空间位阻的影响；位阻加大，水解趋势变慢。Si—N 键在酸或碱催化剂存在下易被醇、酚、硅醇等羟基化合物断裂，置换出氨或胺。例如：



无机酸能使 Si—N 键断裂形成卤硅烷：



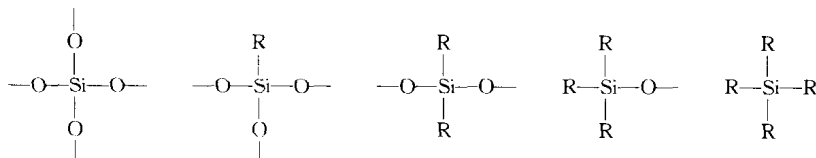
有机酸能使 Si—N 键断裂生成羧酸酯：



1.1.3 聚有机硅氧烷的结构

1.1.3.1 聚有机硅氧烷的结构单元

在聚有机硅氧烷分子中，Si 原子可以与一个、两个或三个有机基结合，剩余的化合价由氧饱和。因此，聚有机硅氧烷有三种含 Si、O 和有机基 (R) 的硅氧烷结构单元。如果将只含有 Si 和 O 的络离子 $(\text{SiO}_4)^-$ 和无官能团的有机硅化合物 R_4Si 与三种硅氧烷单元排列如下：



便可以看出来，O 起到连接 2 个 Si 的桥梁作用；所以，每个 Si 可以看做只分得半个 O。这一事实决定了硅氧烷结构单元的组成。上述结构单元可用通式表示： $\text{R}_n\text{SiO}_{(4-n)/2}$ 。其中 n 值为 1~3。

O 的自由化合价决定了每个硅氧烷结构单元的官能度；因此，硅氧烷结构单元有单、二和三官能之分。无官能团的 R_4Si 不能作为聚有机硅氧烷的结构单元，但四官能的结构单元 ($\text{SiO}_{4/2}$) 则可以与其它结构的单元在一起构成聚有机硅氧烷。构成聚有机硅氧烷的结构单元见表 1-4。

表 1-4 聚有机硅氧烷的结构单元

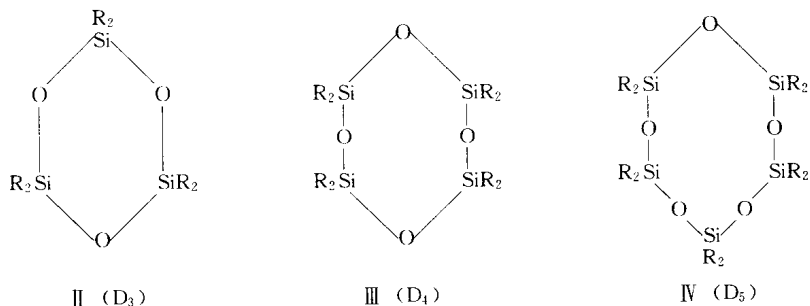
结构式	组成	官能度	符号
$ \begin{array}{c} \text{R}_3\text{Si---O---} \\ \\ \text{R} \end{array} $	$\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$	单官能	M
$ \begin{array}{c} \text{---O---Si---O---} \\ \\ \text{R} \end{array} $	$\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$	双官能	D
$ \begin{array}{c} \text{---O---Si---O---} \\ \\ \text{R} \\ \\ \text{R} \end{array} $	$\text{RSiO}_{3/2}$	三官能	T
$ \begin{array}{c} \text{---O---Si---O---} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{---O---Si---O---} \\ \\ \text{O} \end{array} $	$\text{SiO}_{4/2}$	四官能	Q

表 1-4 中的符号 M、D、T 和 Q 常被用来表示不同官能度的结构单元，使复杂的聚有机硅氧烷能迅速而清楚地表示出来。

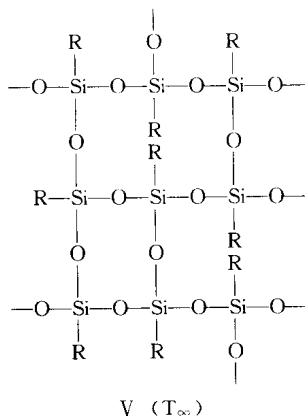
这 4 种结构单元的不同组合，构成了极其多样的聚有机硅氧烷类型。一般可分为以下 7 种。

① M 型结构单元，只能一次自相结合形成 MM 型的六有机基二硅氧烷： $R_3Si-O-SiR_3$ ，I (MM)。

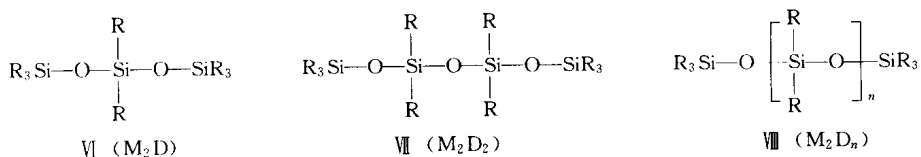
② D 型结构单元互相结合时形成闭合的环。最小的环含有三个硅氧烷单元（式 II，简称 D_3 ）；含有四个（式 III，简称 D_4 ）或五个（式 IV，简称 D_5 ）硅氧烷结构单元的环也常见到。



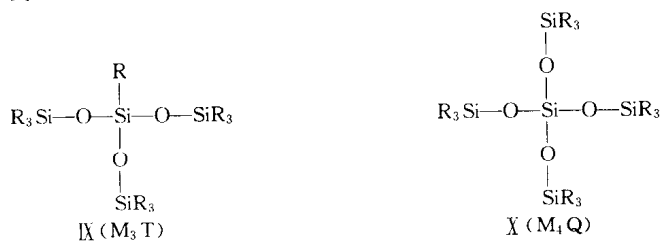
③ T 型结构单元互相结合时，一般得到三维空间随机交联的高聚物；式 (V) 为用平面投影表示的截面示意图。在特定的情况下，也能形成含有 4、6、8 和 12 个硅氧烷结构单元的小的笼状结构，可视作多环结构。



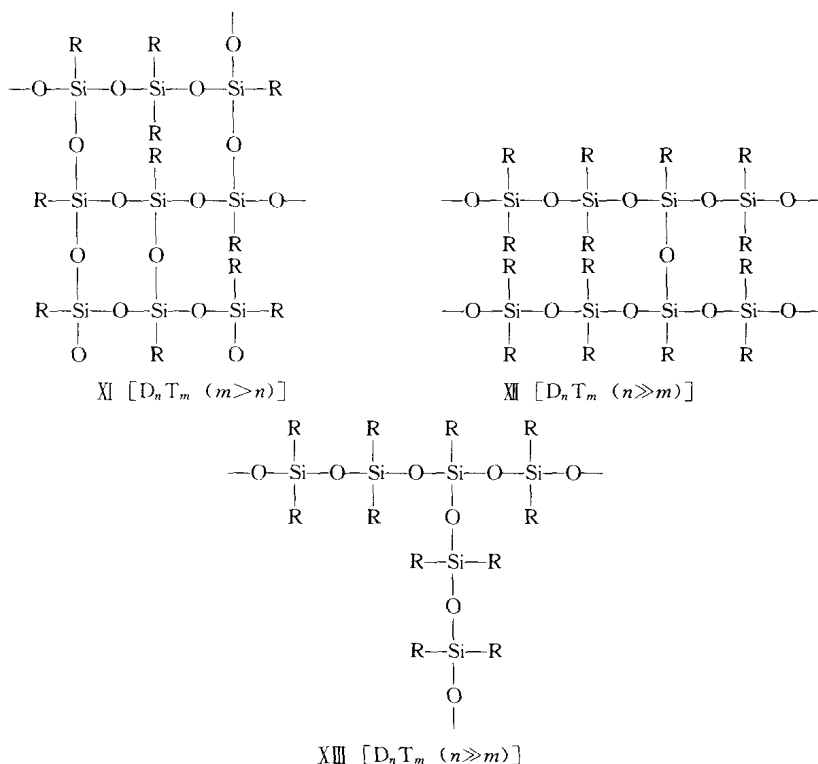
④ M 型和 D 型结构单元相结合，依据二者之比，可以得到不同链长的线型硅氧烷，以至线型高聚物：



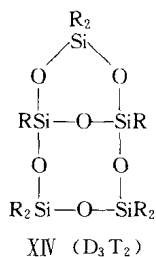
⑤ M 型与 T 型或 Q 型结构单元相结合，能得到如下结构的低摩尔质量聚硅氧烷。



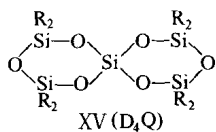
⑥ D型与T型结构单元结合，通常形成高聚物。当T型结构单元含量高时，具有网络结构（式XI）；当D型结构单元过量时，得到的是长间隔交联或支链结构的高聚物（式XII和式XIII）。



另一方面，有限数目的D型和T型结构单元也能连接在一起，形成低聚物：



⑦ D型与Q型结构单元相结合，不仅能形成三维高度交联的聚合物，也能在特定的条件下得到螺环化合物（式XV）；其结构取决于Q型结构单元中氧原子围绕着硅原子的四面体排列。



因此，如果硅原子数目相同，则依据其硅氧烷结构单元的官能度不同，可得到结构类型绝对不同的分子。例如，表1-5中都是由5个Si组成的聚有机硅氧烷，由于硅氧烷结构单元官能团不同，所形成的聚有机硅氧烷结构不同。

1.1.3.2 聚有机硅氧烷的侧基

聚有机硅氧烷的侧基主要是甲基，硅氧烷链节上引入不同的侧基可以制得各种性能不同的聚合物。例如，在聚二甲基硅氧烷链上以少量乙烯基取代甲基，可以提供反应活性中心及