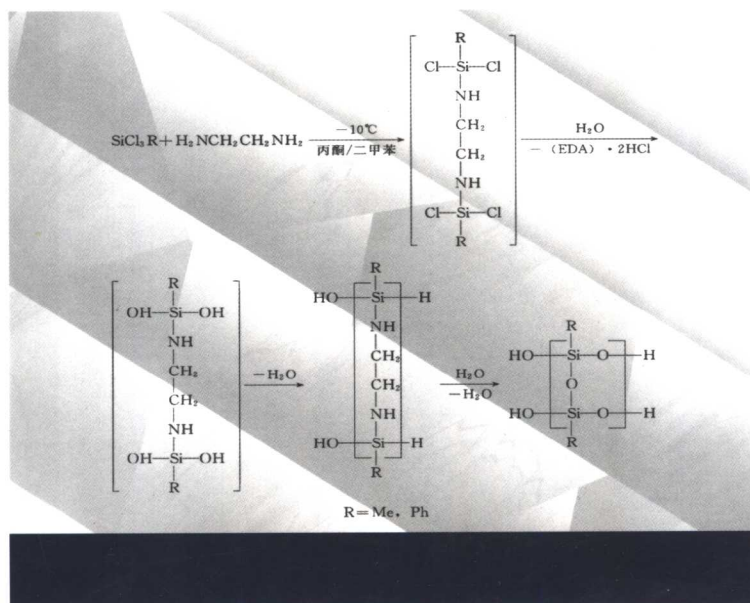


高分子新材料丛书

新型有机硅高分子材料

黄世强 孙争光 李盛彪 等编著



Chemical Industry Press



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

高分子新材料丛书

新型有机硅高分子材料

黄世强 孙争光 李盛彪 等编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

新型有机硅高分子材料/黄世强等编著. —北京:化学工业出版社, 2004. 4
(高分子新材料丛书)
ISBN 7-5025-5479-3

I. 新… II. 黄… III. 有机材料: 高分子材料
IV. TB32

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第033190号

高分子新材料丛书

新型有机硅高分子材料

黄世强 孙争光 李盛彪 等编著

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 顾淑云 于志岩

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(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

河北聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 16 $\frac{1}{4}$ 字数 185 千字

2004 年 10 月第 1 版 2004 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5479-3/TQ·1975

定 价: 35.00 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

出版者的话

高分子材料是材料领域中的新秀，它的出现带来了材料领域中的重大变革。目前高分子材料在尖端技术、国防建设和国民经济各个领域得到广泛的应用，已成为现代社会生活中衣、食、住、行、用各个方面所不可缺少的材料。高分子材料由于原料来源丰富、制造方便、品种繁多、节省能源和投资、用途广泛，因此在材料领域中的地位日益突出，增长最快。高分子材料不仅成为工农业生产及人们的日常生活中不可缺少的材料，也成为发展高新技术所需要的高性能结构材料、高功能材料以及满足各种特殊用途的专用材料。

新型功能高分子是高分子材料科学中充满活力的新领域，并且已在深度和广度上获得进展。出现了一大批各种各样的新型功能高分子材料。例如有特种高分子材料，高分子微球材料，导电高分子材料，光学性能高分子材料，物质传输、分离功能高分子材料，催化功能高分子材料，生物医用高分子材料和声学磁学形状记忆功能高分子材料等。这些新材料将是高分子材料科学的希望所在。

鉴于新型高分子材料的蓬勃发展趋势及现有图书的出版不足，我社策划并组织编写了《高分子新材料丛书》包括以下 12 种书。将在 2004 年底陆续出版。

新型有机硅高分子材料

反应高分子材料

医疗用高分子材料

高分子微球材料

水凝胶高分子材料

导电高分子材料

光电高分子材料

液晶高分子材料

高分子膜材料

高分子电池材料

智能高分子材料

超支化聚合物

这套丛书的内容主要是介绍各种新型高分子材料的基本原理、制备方法、性能特点、应用原理与应用技术，并对其发展趋势进行了展望。

化学工业出版社

2004年6月

前 言

有机硅高分子材料，因其独特的结构则具有一系列优异的物理、化学性能，因而得到广泛的研究与应用。从高科技领域使用的特种材料到一般工农业生产及生活用品近年来已相当普遍。对新型有机硅高分子材料国内外投入大量人力物力竞相研究开发，新的研究成果不断涌现，新产品层出不穷。有些成果及产品已具相当水平，不仅有很高的理论价值，而且带来良好的社会效益，有机硅高分子新材料已成为发展较快、性能好、效益高的新兴行业。在我国改革开放以来发展更快，科学研究蒸蒸日上，内容涉及有机硅高分子材料各个领域，生产企业不断增加，应用范围不断扩大，覆盖很多行业，是一个极有发展前景的产业。

对迅速发展的有机硅高分子材料领域，由于种种原因，目前专门介绍这一方面内容的书籍较少，对有机硅高分子材料基础知识、基本概念、基本方法和基本内容的介绍更少。我们在教学、科研过程中也感到有此困难，希望能有一本使读者在较短时间内对有机硅高分子材料的概貌及其发展、应用有所了解的图书，并对从事这一领域工作的人们提供参考与帮助。我们曾想做些尝试，正值化学工业出版社组织编写此书，我们的想法得到化学工业出版社的积极支持，于是我们把多年教学内容和科研过程中所收集的大量文献资料加以整理编写成此书，从基础知识、基本合成方法到研究成果及应用作了简明的介绍，由于有机硅高分子材

料内容之广成果之多，应用领域之宽，加之有机硅高分子品种繁多，发展非常迅速，使我们一时难以完成全部资料的收集整理和编写工作，也限于篇幅和时间，本书仅就我们所收集的部分文献资料，对内容新、比较成熟、完整的资料进行整理编写，另有一些相关内容这次暂未编入本书，我们希望我们的工作能对促进有机硅高分子材料的发展尽绵薄之力。

在编写过程中，参考并引用了大量国内外同行专家的文献资料，在此一并感谢。

本书由黄世强、孙争光、李盛彪、雷艳秋、于逢源、徐冰、张小燕、喻颖参加编写，最后由黄世强教授统一审阅统编。

限于编著者水平和时间仓促，书中错误和疏漏在所难免，敬请诸位同行专家和广大读者批评指正。

编著者

2004 年 4 月于湖北大学

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 有机硅化学	1
1.1.1 有机硅化合物	2
1.1.2 有机硅化学的发展	2
1.2 硅原子的结构与性质	10
1.2.1 硅原子的结构	10
1.2.2 硅原子的电负性和键的离子性	15
1.2.3 共价键能和离子键能	15
1.2.4 硅的化学性质	16
1.3 有机硅单体及聚合物的命名	19
1.3.1 有机硅单体的命名	19
1.3.2 有机硅聚合物的命名	21
第 2 章 有机硅单体的制备方法	25
2.1 有机硅单体的分类	25
2.1.1 硅官能有机硅单体 (官能基直接与 硅原子相连的单体)	26
2.1.2 碳官能有机硅单体 (含有机官能基 的有机硅单体)	27
2.2 有机硅单体的制备方法	27
2.2.1 金属有机法	28
2.2.2 硅氢加成法	32

2.2.3	直接合成法	36
2.2.4	取代基的交换法	40
2.2.5	高温缩合法	43
第3章	有机硅聚合物的合成	47
3.1	聚有机硅氧烷的合成	47
3.1.1	水解缩聚	48
3.1.2	非水解缩聚	51
3.2	聚有机硅烷	54
3.2.1	聚硅烷的研究及意义	54
3.2.2	聚硅烷的合成方法	56
第4章	活性有机硅化合物	61
4.1	有机硅活性中间体	61
4.1.1	硅烯	62
4.1.2	有机硅自由基	65
4.2	生物活性有机硅化合物	68
4.2.1	特定结构的有机硅化合物	68
4.2.2	硅取代的生物活性有机物	72
	参考文献	72
第5章	有机硅聚合物乳液	75
5.1	概述	75
5.2	有机硅乳液聚合的基本方法及机理	77
5.2.1	有机硅乳液的聚合方法	77
5.2.2	有机硅与碳链的共聚方法	84
5.3	有机硅乳液种类	88
5.4	有机硅柔软剂	89
5.4.1	第一代机械乳化有机硅油	90
5.4.2	第二代具有羟基封端的高摩尔质量	

聚硅氧烷乳液·····	91
5.4.3 第三代具有活性基团的聚硅氧烷乳液·····	92
5.5 有机硅微乳液·····	104
5.5.1 有机硅微乳液的分类·····	105
5.5.2 有机硅微乳液的形成原理·····	107
5.5.3 有机硅微乳液的应用·····	108
5.6 硅丙乳液·····	110
5.6.1 有机硅丙烯酸复合乳液分类·····	111
5.6.2 有机硅丙复合乳液的核壳结构和 LIPN 互穿网络·····	117
5.6.3 有机硅丙烯酸复合乳液的应用·····	118
5.7 有机硅乳液的其他品种·····	122
5.7.1 有机硅改性聚醋酸乙烯酯·····	122
5.7.2 有机硅改性苯丙乳液·····	123
5.7.3 有机硅改性的聚氨酯·····	124
参考文献·····	124
第 6 章 有机硅光电材料 ·····	129
6.1 聚硅烷的合成·····	130
6.1.1 钠缩法·····	131
6.1.2 超声波缩合法·····	136
6.1.3 电化学合成法·····	137
6.1.4 开环聚合法·····	138
6.1.5 均相脱氢偶合法·····	139
6.1.6 官能化聚硅烷的合成·····	140
6.2 有机硅光学材料·····	141
6.2.1 聚硅烷光导材料的发展·····	141
6.2.2 聚硅烷的电子结构·····	143

6.2.3	聚硅烷的光谱特性	144
6.2.4	有机硅光学材料的应用	147
6.2.5	在光材料中的其他用途	156
6.3	有机硅导电材料	157
6.3.1	聚硅烷的导电特性与导电机理	157
6.3.2	聚硅烷用作导电材料的研究与发展	160
6.3.3	聚硅烷的化学掺杂导电	162
6.3.4	聚硅烷导电材料的前景展望	168
6.4	其他用途	169
6.5	有机硅光谱分析	170
6.5.1	红外光谱	170
6.5.2	紫外吸收光谱	176
6.5.3	质谱	176
6.5.4	核磁共振	177
6.5.5	拉曼光谱	177
	参考文献	178
第7章	硅烷偶联剂	183
7.1	概述	183
7.2	硅烷偶联剂的种类	184
7.2.1	链烯基类硅烷偶联剂	185
7.2.2	环氧烷基硅烷偶联剂	187
7.2.3	烷基丙烯酰氧基类硅烷偶联剂	187
7.2.4	含硫基硅烷偶联剂	188
7.2.5	氨基硅烷偶联剂	191
7.2.6	有机硅过氧化物偶联剂	193
7.2.7	双官能基硅烷偶联剂	194
7.2.8	其他新型硅烷偶联剂	194

7.3 硅烷偶联剂的偶联机理	197
7.3.1 化学键合理论	197
7.3.2 界面层理论	199
7.4 硅烷偶联剂的使用技术	202
7.4.1 选用原则	202
7.4.2 应用工艺	205
7.5 硅烷偶联剂的应用	206
7.5.1 在复合材料中的应用	206
7.5.2 硅烷偶联剂用作改性剂	211
7.5.3 在金属表面预处理中的应用	212
7.5.4 在涂料中的应用	213
7.5.5 在色谱中的应用	214
7.5.6 在催化剂中的应用	215
7.5.7 在其他方面的应用	215
参考文献	217
第8章 有机硅液晶聚合物	219
8.1 概述	219
8.2 主链液晶聚硅氧烷	222
8.2.1 聚二正烷基硅氧烷	222
8.2.2 侧链含表面活性基团的聚硅氧烷	223
8.2.3 主链上含刚性液晶基元的聚硅氧烷	223
8.2.4 聚环硅氧烷	224
8.3 侧链液晶聚硅氧烷	224
8.3.1 液晶相态结构	225
8.3.2 结构特征及其对液晶性能的影响	229
8.3.3 侧链液晶聚硅氧烷的合成	231
8.4 梯形聚硅氧烷	235

8.4.1	鱼骨形液晶高分子	237
8.4.2	划艇形液晶高分子	238
8.5	应用	239
8.5.1	电光显示材料	239
8.5.2	信息储存材料	240
8.5.3	色谱分离材料	241
8.5.4	液晶弹性体材料	241
8.5.5	分离膜材料	243
参考文献		244

第 1 章

绪 论

1.1 有机硅化学

硅在地壳中是含量最多的元素之一，氧占地壳的 49.5%，居第一位；硅含量为 25.8%，仅次于氧居第二位；铝占第三位，含量为 7.56%。由氧和硅构成 Si—O 键骨架是岩石、沙的主要成分，土壤中硅铝酸盐、钙盐都含有硅氧结构，云母、长石、石英主要是 SiO_2 和硅酸盐，据统计， SiO_2 占整个地壳成分的 87%。这些含硅化合物均以无机化合物存在，自然界除氧之外硅是含量最多、分布最广的元素。

常见高分子化合物多以碳链高分子为主，而合成高分子目前主要以石油、煤炭资源为基础。随着现代工业的发展，煤、石油等能源消耗，面临资源枯竭，科学家们不得不考虑为未来分子科学的发展，寻找新的原料资源。自然界存在大

绪
论

量硅化合物，若将其转化成有机硅单体，这将无疑为合成高分子开辟丰富的原料来源，况且已知有机硅具有许多不同于碳化合物的优异性能，这正是有机硅化学研究的重要意义和理论价值。

1.1.1 有机硅化合物

有机硅化合物是指，在硅原子上至少有一个直接与有机基团碳原子相连的化合物。即硅原子至少与有机基团形成一个 Si—C 键的化合物。例如： CH_3SiCl_3 、 $\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$ 、 MePhSiCl_2 、 $\text{Et}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ 、 MePhHSiCl 等均为有机硅化物，而 SiCl_4 、 $(\text{EtO})_4\text{Si}$ 、 $(\text{EtO})_3\text{SiCl}$ 、 HSiCl_3 、 H_3SiCN 等均为无机化合物，因其硅原子没有直接与有机基碳原子相连。通常也将这些化合物放在有机硅一起讨论，因为它与有机硅化合物有直接的密切关系，同时，在有机硅单体制备中常用这些化合物制取有机硅化合物。

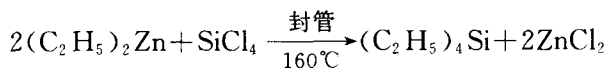
有机硅化学是研究有机硅化合物合成反应、组成结构、性能及应用的一门新兴学科。有机硅聚合物化学是专门研究有机硅聚合物聚合反应与方法、结构与物性及实际应用的一门科学。它是元素高分子中最常见、发展很快而且十分重要的一个领域。近几十年来，因有机硅的优异性能和广泛应用，大大促进了基础理论、合成方法、组成结构、性能与应用的研究，并取得了一些重要的新成果。

1.1.2 有机硅化学的发展

有机硅化学的发展从开始到现在经历了 100 多年的历史，为方便了解，将其大致划分为四个阶段。

第一阶段（1863~1903 年），四十年间代表性工作是 Friedel（法国化学家 1832~1899 年）和 Crafts（美国化学家 1839~1917 年）于 1866 年用烷基锌与四氯化硅在 160°C 封管中首先合成出

世界上第一个有机硅化合物：四乙基硅烷 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$ 。

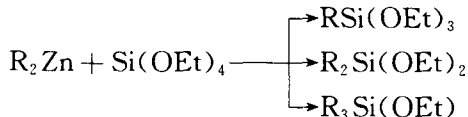


此后接着合成出一系列四乙基硅烷的衍生物，如 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{Cl}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{OCOCH}_3$ 等。

这类化合物对硅原子而言，其官能度为零，是碳官能有机硅化合物。

后来 Ladenburg 用正硅酸乙酯代替 SiCl_4 与烷基锌反应，得到了含一、二、三官能度的有机硅化合物。

如：

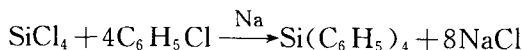


同时他发现这些化合物都可以水解，然而对水解产物未作进一步研究。

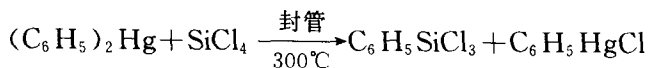
1884 年 Pape 用正丙基锌与三氯硅烷反应得到了三正丙基硅烷，然后进行氧化缩合制得六正丙基二硅氧烷。



1885 年 Polis 利用 Wurtz 反应合成了四苯基硅烷，为第一个全芳基硅烷。

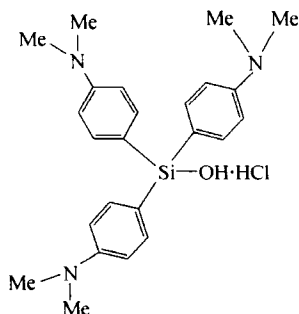


Ladensburg 也曾用苯基汞合成出苯基氯硅烷，为部分取代的芳基氯硅烷。



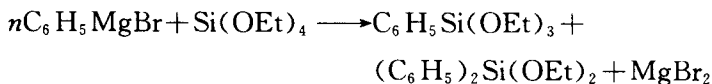
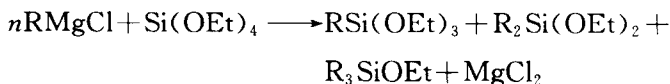
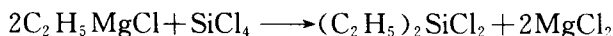
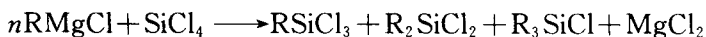
1896 年 Combes 合成出三（二甲氨基苯基）硅醇盐酸盐。

•
•
•
绪
论
•



第二阶段 (1904~1937 年), 这一时期具有代表性的工作主要是英国杰出化学家, 诺丁汉大学教授 Kipping 在有机硅化学领域勤奋工作了 45 年, 发表了 57 篇研究论文和报告, 其中 53 篇以系列编号刊登在英国化学会志上, 其余 4 篇发表在其他杂志上。

1904 年 Kipping 与法国化学家 Dilthey 同时发现了通过格氏试剂反应合成有机硅化合物。此法应用于合成一些用一般方法难以得到的化合物或单体上, 在实验室及工业上也常用它。



现在我们常用 $\text{Si}(\text{OEt})_4$, 反应较温和、操作方便、有害气体少。用此法制得含有可水解、缩合的官能基有机硅烷, 也是制备硅醇和合成有机硅聚合物的方法 (实际是制备有机硅单体的方法)。

Kipping 发现有机硅二元醇、三元醇分子间缩合制聚硅氧烷的原理, 同时与 Stock 从不同途径都得到同样的结果, 并认识到