

YDJJ

# 有机硅单体及聚合物

晨光化工研究院有机硅编写组编

化学工业出版社

0634.41

1475

# 有机硅单体及聚合物

晨光化工研究院

有机硅编写组 编

化学工业出版社

## 内 容 简 介

本书较全面地阐述了有机硅单体及聚合物的制备、性能与应用，力求理论与实际结合，颇有实用价值。

全书共分十章。第一章总论扼要叙述了有机硅化学的发展史、命名法和组成有机硅化合物的各种键型及其性质；第二章以较大的篇幅论述了作为合成硅油、硅橡胶、硅树脂的主要单体有机卤硅烷的制备方法、分离技术及其物理、化学性质；第三、四章分别对除有机卤硅烷以外的其它硅官能有机硅烷和碳官能有机硅烷的制备与性质作了全面的介绍；自第五章起，主要介绍硅氧烷化学、高温硫化硅橡胶，室温硫化硅橡胶、硅油、硅树脂及硅烷偶联剂等制备方法、性质与用途。书中还列有常见有机硅化合物的物理常数，查阅方便。

本书是主要供从事特种合成橡胶及塑料，特别是有机硅专业的科研与生产工作者使用的参考书，也可供有关教学及应用部门的工作者参考。

### 有机硅单体及聚合物

晨光化工研究院

有机硅编写组 编

责任编辑：侯奎荣

封面设计：季玉芳

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本787×1092<sup>1</sup>/<sub>16</sub>印张29字数705千字印数1—1,870

1986年12月北京第1版1986年12月北京第1次印刷

统一书号15063·3860定价5.90元

## 序 言

有机硅是一类性能优异的新型合成材料，兼备有机材料与无机材料的双重特性。它可制成数量繁多的中间体、油状物、弹性体及树脂等产品，广泛应用于航空、宇航、电子、电气、纺织、轻工、建筑、机械、医疗、食品等各工业部门。在国民经济中正发挥着积极作用，并使各行各业获得巨大的经济效益。因此，有机硅被视作合成材料中的佼佼者，有人称它为“工业维生素”，这实不过份。

随着我国国民经济的飞跃发展，必然要求有机硅科研与生产的迅速发展，与此同时，有机硅在国民经济各部门的应用热潮已经到来。为适应这一形势的要求，迫切需要一本全面介绍有机硅单体及聚合物制法、性能和用途的专书，也需要将国内外零星的资料和文献进行系统的归纳和整理。尽管国外学者已经编写了一些有机硅方面的图书，但限于种种原因，仍难于满足我国广大读者的需要和愿望。故编写一本能紧密结合我国现实，且能较全面地介绍国外有机硅发展概况的专书，更显得十分必要。

在编写过程中，参考了许多国内外资料和图书，资料来源较多，故本书采用的单位大部分是工程单位制、CGS制，甚至个别地方还有英制，例如公斤/厘米<sup>2</sup>、磅/英寸<sup>2</sup>、千卡/克分子等，均应改为公斤力/厘米<sup>2</sup>、磅力/英寸<sup>2</sup>、千卡/摩尔等，均未改动，请读者注意。现将本书采用的非法定计量单位与法定计量单位的换算系数逐一列出，供读者使用。

量	非法定计量单位名称	换 算 系 数
压力 (压强)	大气压(atm)	101.325kPa
	毫米汞柱(mmHg)	133.322Pa
	公斤力/厘米 <sup>2</sup> (kgf/cm <sup>2</sup> )	0.0980665MPa
	磅力/英寸 <sup>2</sup> (lbf/in <sup>2</sup> )	6894.76Pa
	达因(dyn)	10 <sup>-5</sup> N
粘度	泊(P)	1×10 <sup>-1</sup> Pa·s
	厘泊(cP)	1×10 <sup>-3</sup> Pa·s
	厘斯托克斯(cst)	1×10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s
热、功、能	千卡/摩尔(kcal/mol)	4.1840kJ/mol
	卡/厘米·秒·°C(cal/cm·s·°C)	4.1840J/cm·s·°C
	伏·密耳(V/mil)	V/25.4×10 <sup>-6</sup> m

我们在编写过程中，承蒙孙耐经和梁宝三等同志提出过很多宝贵意见，还得到了兄弟单位的协助及提供的资料，在此深表谢意。我们虽然尽力而为，但限于水平，不妥之处，在所难免，敬希专家们和广大读者惠以批评指正，以便再版时作必要的修改。

参加本书编写的有幸松民、孙永周、黄文润、吴盛全、睦启敏、聂昌颢、伍荣华、祁洪秋、范梦淘等。全书由幸松民和孙永周审阅、修改和补充。此外，傅积赉及苏家齐等同志还对本书的编写给予指导和关怀。

# 目 录

1. 总论	1
1.1 有机硅发展简史	1
1.2 有机硅化合物主要类型及其命名	2
1.2.1 硅烷衍生物	2
1.2.2 甲硅烷基衍生物	3
1.2.3 线状聚合物	4
1.2.4 环状聚合物	5
1.2.5 立体构型聚合物	6
1.2.6 聚硅烷	6
1.2.7 含金属、准金属原子或原子团的有机硅化合物	7
1.3 元素硅及其有机化合物的特性	8
1.3.1 元素硅的一般性质	8
1.3.2 硅与碳的比较	8
1.3.3 硅键的类型和特性	10
参考文献	14
2. 有机卤硅烷	16
2.1 概述	16
2.2 有机卤硅烷的制法	16
2.2.1 有机金属化合物法	16
2.2.2 硅烷与烃类反应法	35
2.2.3 平衡再分配法	54
2.2.4 直接合成法	58
2.3 有机卤硅烷的性质	91
2.3.1 物理性质	91
2.3.2 化学性质	99
2.3.3 生理性质	105
2.4 有机氯硅烷的分离	108
2.4.1 甲基氯硅烷的分离	108
2.4.2 苯基氯硅烷的分离	114
参考文献	117
3. 硅官能有机硅烷	120
3.1 概述	120
3.2 有机烷氧基(或芳氧基)硅烷	121
3.2.1 制备方法	121

3.2.2 性质	124
3.3 有机含氢硅烷	128
3.3.1 制备方法	128
3.3.2 性质	130
3.4 有机硅醇	136
3.4.1 制备方法	136
3.4.2 性质	137
3.5 有机酰氧基硅烷	142
3.5.1 制备方法	142
3.5.2 性质	145
3.6 有机氨基硅烷	148
3.6.1 制备方法	148
3.6.2 性质	150
3.7 有机硅醇盐	152
3.7.1 制备方法	152
3.7.2 性质	153
3.8 有机硅硫醇	154
3.8.1 制备方法	154
3.8.2 性质	155
3.9 有机氰基硅烷	156
3.9.1 制备方法	156
3.9.2 性质	157
3.10 有机异氰酸基硅烷	159
3.10.1 制备方法	159
3.10.2 性质	161
3.11 有机异硫氰酸基硅烷	162
3.11.1 制备方法	162
3.11.2 性质	163
3.12 含硅-金属键的有机硅烷	163
3.12.1 制备方法	163
3.12.2 性质	164
3.13 有机硅基无机酸酯	165
3.13.1 制备方法	165
3.13.2 性质	166
参考文献	167
<b>4. 碳官能有机硅烷</b>	<b>170</b>
4.1 概述	170
4.2 不饱和烃基硅烷	170
4.2.1 制备方法	170

4.2.2	性质	175
4.3	氟代烷基硅烷	178
4.3.1	制备方法	178
4.3.2	性质	183
4.4	氯代烷基硅烷	184
4.4.1	制备方法	184
4.4.2	性质	188
4.5	溴代烷基硅烷	190
4.5.1	制备方法	190
4.5.2	性质	192
4.6	碘代烷基硅烷	193
4.6.1	制备方法	193
4.6.2	性质	194
4.7	羟代烷基硅烷	195
4.7.1	制备方法	195
4.7.2	性质	197
4.8	羧代烷基硅烷及其酯	198
4.8.1	制备方法	198
4.8.2	性质	201
4.9	氨(胺)代烷基硅烷	201
4.9.1	制备方法	201
4.9.2	性质	205
4.10	环氧代烷基硅烷	205
4.10.1	制备方法	205
4.10.2	性质	206
	参考文献	208
<b>5.</b>	<b>硅氧烷化学</b>	<b>210</b>
5.1	聚硅氧烷的分子结构及其物理性能	210
5.1.1	聚硅氧烷的分子结构	210
5.1.2	聚硅氧烷的物理性能	217
5.2	硅氧硅键的合成	218
5.2.1	水解缩聚法	218
5.2.2	杂官能团缩聚法	223
5.2.3	醇解法	227
5.2.4	催化重排法	227
5.2.5	乳液聚合	232
5.3	硅氧硅键的裂解	233
5.3.1	热裂解	233
5.3.2	酸裂解	234

5.3.3	硅氧烷在卤硅烷、卤硅氧烷和金属卤化物作用下的裂解反应	235
5.3.4	碱裂解	235
5.3.5	水裂解和醇裂解	236
	参考文献	237
<b>6.</b>	<b>高温硫化硅橡胶</b>	<b>239</b>
6.1	硅橡胶的种类及其制备方法	239
6.1.1	二甲基硅橡胶和甲基乙烯基硅橡胶	239
6.1.2	苯基硅橡胶	243
6.1.3	甲基乙基硅橡胶	244
6.1.4	氟硅橡胶	244
6.1.5	腈硅橡胶	246
6.1.6	主链内含烷撑的硅橡胶	248
6.1.7	主链内含芳撑和芳醚撑的硅橡胶	249
6.1.8	主链内含氟烷撑的硅橡胶	253
6.1.9	主链内含氟芳撑的硅橡胶	255
6.1.10	主链内含碳十硼烷的硅橡胶	258
6.1.11	主链内含环二硅氮烷的硅橡胶	261
6.1.12	热塑性硅橡胶	265
6.2	硅橡胶的配合和加工	269
6.2.1	硅橡胶的配合剂	269
6.2.2	硅橡胶的加工方法	283
6.3	硅橡胶混炼胶料的品种及配方	286
6.3.1	通用型	286
6.3.2	低压缩永久变形型	286
6.3.3	耐高温型	287
6.3.4	耐低温型	288
6.3.5	高强度型	289
6.3.6	耐油型	289
6.3.7	耐辐照型	291
6.3.8	热收缩型	292
6.3.9	导电型	292
6.3.10	自熄型	293
6.3.11	自粘型	293
6.3.12	不用二段硫化型	293
6.3.13	海绵型	294
6.3.14	医用型	295
6.4	硅橡胶的性质和应用	295
6.4.1	硅橡胶的性质	295
6.4.2	硅橡胶的应用	298



参考文献 .....	304
<b>7. 室温硫化硅橡胶 .....</b>	<b>307</b>
7.1 室温硫化硅橡胶基础胶料的制备 .....	308
7.1.1 羟基封端的聚二有机硅氧烷 .....	308
7.1.2 羟基封端的聚硅氧烷共聚物 .....	311
7.2 单组份室温硫化硅橡胶 .....	316
7.2.1 单组份室温硫化硅橡胶的交联体系 .....	316
7.2.2 单组份室温硫化硅橡胶的交联反应 .....	318
7.2.3 一些典型交联剂的制备 .....	322
7.2.4 单组份室温硫化硅橡胶的配制 .....	323
7.2.5 单组份室温硫化硅橡胶的使用方法 .....	327
7.2.6 单组份室温硫化硅橡胶的某些特性 .....	327
7.3 缩合型双组份室温硫化硅橡胶 .....	329
7.3.1 缩合型双组份室温硫化硅橡胶交联体系 .....	329
7.3.2 缩合型双组份室温硫化硅橡胶的交联反应 .....	331
7.3.3 缩合型双组份室温硫化硅橡胶的配制 .....	333
7.3.4 缩合型双组份室温硫化硅橡胶的使用方法 .....	334
7.3.5 缩合型双组份室温硫化硅橡胶的某些特性 .....	335
7.4 加成型室温(中温)硫化硅橡胶 .....	337
7.4.1 加成型室温(中温)硫化硅橡胶的制备 .....	337
7.4.2 加成型室温(中温)硫化硅橡胶的配制 .....	340
7.4.3 加成型室温(中温)硫化硅橡胶的某些特性 .....	341
7.5 室温硫化硅橡胶的应用 .....	343
7.5.1 在建筑工业方面的应用 .....	343
7.5.2 在电子与无线电工业上的应用 .....	344
7.5.3 在航空与宇航方面的应用 .....	344
7.5.4 在医学上的应用 .....	345
7.5.5 在汽车运输方面的应用 .....	346
7.5.6 在其它方面的应用 .....	346
参考文献 .....	346
<b>8. 硅油 .....</b>	<b>349</b>
8.1 硅油的种类及其制造方法 .....	350
8.1.1 甲基硅油的制法 .....	350
8.1.2 甲基苯基硅油的制法 .....	352
8.1.3 甲基含氢硅油的制法 .....	354
8.1.4 乙基硅油的制法 .....	356
8.1.5 乙基含氢硅油的制法 .....	357
8.1.6 局部烷氧基封头甲基硅油的制法 .....	357
8.1.7 高真空扩散泵用硅油的制法 .....	357

8.2	改性硅油	360
8.2.1	聚硅氧烷与活性聚氧烷撑共聚硅油	360
8.2.2	氯苯基甲基硅油	362
8.2.3	甲基烷基硅油	362
8.2.4	氟硅油	363
8.2.5	氟硅油	364
8.2.6	羧酸基改性硅油	364
8.2.7	氨基改性硅油	365
8.3	硅油的性质	365
8.3.1	粘度特性	365
8.3.2	耐高低温性能	370
8.3.3	界面特性	371
8.3.4	相容性及对材料的影响	373
8.3.5	比热、导热系数及热膨胀	374
8.3.6	透光性与传音性	375
8.3.7	润滑性	376
8.3.8	电性能	376
8.3.9	化学稳定性	378
8.3.10	耐辐照性	379
8.3.11	生理性能	381
8.4	硅油制品	381
8.4.1	硅油润滑脂及硅脂	381
8.4.2	脱模剂和抗粘剂	383
8.4.3	消泡剂	384
8.4.4	抛光剂	386
8.5	硅油的应用	387
8.5.1	机械工业中的应用	387
8.5.2	用作电绝缘材料	389
8.5.3	用作添加剂	390
8.5.4	表面处理用	391
8.5.5	在医学上的应用	393
	参考文献	394
9.	硅树脂	397
9.1	硅树脂的种类及其制备方法	397
9.1.1	甲基硅树脂	397
9.1.2	苯基硅树脂	400
9.1.3	甲基苯基硅树脂	401
9.1.4	聚合型硅树脂	406
9.1.5	加成型硅树脂	406

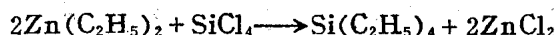
9.1.6	有机树脂改性硅树脂 .....	408
9.2	硅树脂的性能 .....	411
9.2.1	电性能 .....	411
9.2.2	耐热性 .....	412
9.2.3	机械性能 .....	413
9.2.4	耐候性 .....	413
9.2.5	化学性能 .....	413
9.3	硅树脂的应用 .....	414
9.3.1	有机硅绝缘漆 .....	414
9.3.2	有机硅涂料 .....	415
9.3.3	有机硅粘接剂 .....	417
9.3.4	有机硅塑料 .....	418
	参考文献 .....	424
10.	硅烷偶联剂 .....	427
10.1	概述 .....	427
10.2	偶联机理 .....	428
10.2.1	偶联剂在玻璃纤维增强活性树脂复合材料中的作用机理 .....	429
10.2.2	在粉末填料填充增强复合材料或改善树脂对金属粘结力中偶联剂的作用 .....	430
10.2.3	阳离子型硅烷偶联剂的作用机理 .....	430
10.2.4	能产生自由基的硅烷偶联剂的偶联机理 .....	431
10.3	硅烷偶联剂的品种、性质及制法 .....	432
10.3.1	品种 .....	432
10.3.2	性质 .....	434
10.3.3	制法 .....	436
10.4	硅烷偶联剂的应用 .....	442
10.4.1	应用工艺 .....	442
10.4.2	在玻璃纤维增强材料上的应用 .....	445
10.4.3	在矿物粉末填料方面的应用 .....	447
10.4.4	在粘接剂和密封剂中用作增粘剂 .....	447
10.4.5	在涂料及油墨中的应用 .....	448
10.4.6	在橡胶加工中的应用 .....	448
10.4.7	在其它方面的应用 .....	449
	参考文献 .....	450

# 1. 总 论

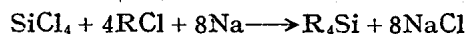
有机硅化合物(包括各种含Si—C键的有机硅单体,硅烷偶联剂和有机硅聚合物等)由于性能独特,品种繁多而适应性强,它不仅被广泛用于现代工业生产、新兴技术和国防军工中,而且还深入到我们的日常生活中,成为化工新材料的佼佼者。这一兴盛的局面,正是一百多年来世界各国有有机硅工作者共同努力的结果。

## 1.1 有机硅发展简史

有机硅化学只有一百多年的历史。1863年法国著名学者弗里德尔(C. Friedel)和克拉夫茨(J. M. Crafts)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<sup>[1]</sup>:



波利斯(A. Polis)于1885年利用钠缩法(即Wurtz反应)制得了四苯基硅烷( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>4</sub>Si、四甲苯基硅烷( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ )<sub>4</sub>Si和甲苄基硅烷( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ )<sub>4</sub>Si,其反应可用下式表示<sup>[2]</sup>:



式中的R代表 $\text{C}_6\text{H}_5^-$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4^-$ 或 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$ 。

英国化学家基平(F. S. Kipping)在1899~1944年期间对有机硅化学进行了大量的研究,发表过50多篇有关论文。他的突出成就之一是将格利雅(Grignard)反应用于合成有机硅化合物,从而大大丰富了有机硅化合物,对有机硅化学的发展奠定了坚实的基础,起到了极大的促进作用<sup>[3]</sup>。但是他对有机硅化合物的缩聚反应及其产物未能给予足够的重视。

进入二十世纪三十年代,美国学者海德(J. F. Hyde)、帕特诺德(W. J. Patnode)和罗乔(E. G. Rochow)等,开发了有机硅聚合物的工业应用。苏联学者安德里阿诺夫(K. A. Андрианов)等在此期间也发现,利用烷基(芳基)取代的烷氧基硅烷的水解反应可以制得有机硅聚合物<sup>[4]</sup>,并指出,该聚合物有可能用作热稳定性优异的电绝缘材料<sup>[5]</sup>。从此有机硅化学进入了实用阶段。

美国学者罗乔于1941年发表了直接合成甲基氯硅烷的方法<sup>[6]</sup>,为有机硅化合物的大规模工业生产奠定了基础。

进入四十年代,在一些国家进行工业化生产的同时,许多学者继续研究着有机硅的基础化学和应用化学。于是,发现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。在研究新的有机硅化合物的合成、结构和性质时,竞相采用了各种现代化手段,大大加快了有机硅的发展。

而近二十年来,更进入了有机硅化学及工业化生产的全面发展的新时期。有机硅的应用技术可以说达到了灿烂辉煌的景况,例如硅烷偶联剂和室温硫化硅橡胶用途的全面开发,各种有机硅化合物在有机合成中的广泛应用,生物有机硅化学的出现,各种反应性有机硅中间体,包括甲硅烷基游离基,甲硅烷叉,含硅双键化合物以及低元环化合物的合成、分离、结构、反应等,都取得了长足的进展。现在,有机硅化合物还在继续向更广阔的领域伸展,许

多过去认为是不可能实现的事情，由于有机硅的作用，逐渐可以变成现实。

目前，世界上许多国家均已实现大规模的工业生产，其中著名的厂商有：美国的道康宁公司 (Dow Corning)、通用电气公司 (General Electric)、联合碳化公司 (Union Carbide) 以及斯托弗瓦克尔有机硅公司 (Stauffer Wacker Silicone)；西德的拜耳公司 (Bayer) 和瓦克尔化学公司 (Wacker)；法国的罗尼-普朗克公司 (Rhône-Poulenc)；英国的帝国化学工业公司 (Imperial Chemical Industries)；日本的信越化学公司 (Shin-Etsu)、东京芝浦电气公司 (Thoshiba) 及东丽有机硅公司 (Toray)；苏联的顿高夫化工厂 (Данков) 和硅聚合物工厂 (Кремнийполимеры) 等。据推测，现在世界各国的有机硅 (按硅氧烷计) 总产量约为20万吨，产品品种牌号各主要厂家均有2000个左右。近十多年来，有机硅的平均年增长率均在10%以上。

我国有机硅科研和生产始于五十年代，虽然迄今只有20多年的历史，但发展也很快。现在各种主要的有机硅单体、硅油、硅橡胶、硅树脂以及偶联剂等均已能生产。特别是近几年来，由于经济建设发展的需要，无论在品种和产量方面均获得了迅速的发展。

## 1.2 有机硅化合物主要类型及其命名

有机硅化合物种类繁多，预计不下三万种，而且还在快速发展。关于有机硅化合物的命名法，目前世界各国尚未作出统一规定。在讨论有机硅化合物的分类与命名法之前，首先要明确什么是有机硅化合物。

罗乔<sup>[7]</sup>和索尔 (R. O. Sauer)<sup>[8]</sup>等人认为，只有那些含Si—C键的化合物才能称为有机硅化合物。这一观点已为许多国家的有机硅工作者所接受。但也有持异议者，安德里阿诺夫<sup>[9]</sup>认为，凡是含有硅和碳元素的化合物，不管它们之间如何连接，均可称为有机硅化合物。伏龙高夫 (М. Г. Воронков)<sup>[10]</sup>更认为，有机硅化合物是指那些在自然界中不存在的硅化合物。我们原则上同意第一种观点，但在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。例如， $(C_2H_5O)_4Si$ 、 $(CH_3COO)_3SiH$ 等。

本书根据中国科学院编译出版委员会1960年颁布的“有机化学物质的系统命名原则”，同时参照国外对有机硅化合物通用的命名原则<sup>[11,12]</sup>，对主要类型的有机硅化合物提出如下的命名。

### 1.2.1 硅烷衍生物

$SiH_4$ 称为硅烷。当 $SiH_4$ 中的氢原子被不同的有机基或者是和可反应的官能基一起取代后，则形成相应的硅烷衍生物。它们可用通式 $R_nSiX_{4-n}$  ( $n=1\sim4$ ) 表示。实际上大多数重要的有机硅化合物都属这一类型。式中R为相同或不相同的有机基，它们可以是甲基 ( $CH_3$ )、乙基 ( $C_2H_5$ )、乙烯基 ( $CH_2=CH$ )、丙基 ( $C_3H_7$ )、烯丙基 ( $CH_2=CH-CH_2$ )、苯基 ( $C_6H_5$ )、甲苯基 ( $CH_3C_6H_4$ )、苄基 ( $C_6H_5CH_2$ )，还可以是各种杂原子取代上述基团中的碳原子所形成的基团，如咪喃基、噻吩基、吡啶基以及几乎所有的有机基。X可以是相同或不相同的电负性原子或原子团。由不同X取代基形成的有机硅烷化合物，其名称综列于表1-1。

下面列举若干实例：

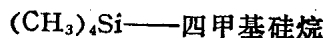
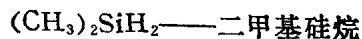


表 1-1  $R_nSiX_{4-n}$  ( $n=1\sim 4$ ) 类有机硅化合物

X	名 称	X	名 称
H	(H)硅烷	NCS	异硫氰酸基硅烷
卤素	卤硅烷	SH	巯基硅烷
OH	硅醇 (羟基硅烷)	$ON=CR_2'$	酮肟基硅烷
OR'	烷 (芳) 氧基硅烷	OOH	甲硅烷基过氧化氢
OCOR'	酰氧基硅烷	OOR'	甲硅烷基过氧化烃
NH <sub>2</sub>	氨基硅烷	N <sub>3</sub>	甲硅烷基叠氮化物
NHR'	N-烷基胺基硅烷	PH <sub>2</sub>	甲硅烷基亚磷化物
CN	氰基硅烷	OM	金属硅醇盐
NCO	异氰酸基硅烷		

$(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$ ——二甲基二乙氧基硅烷

$(C_3H_7O)_4Si$ ——四丙氧基硅烷

$(CH_3COO)_2SiH_2$ ——二乙酰氧基硅烷

$HSiCl_3$ ——三氯硅烷 (硅氯仿)

$CH_3SiHCl_2$ ——甲基二氯硅烷

$(CH_3)_2(CH_2=CH)SiCl$ ——二甲基乙烯基氯硅烷

$CH_3(C_2H_5O)SiCl_2$ ——甲基乙氧基二氯硅烷

$CH_3(C_6H_5)Si(OC_2H_5)_2$ ——甲基苯基二乙氧基硅烷

$CH_2=CHSi(OCOCH_3)_3$ ——乙烯基三乙酰氧基硅烷

$(CH_3)_3SiOH$ ——三甲基羟基硅烷 (三甲基硅醇)

$(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ ——二苯基二羟基硅烷 (二苯基硅二醇)

$(C_2H_5)_3SiSH$ ——三乙基巯基硅烷 (三乙基硅硫醇)

如果与硅原子相连的有机基是被取代的, 即带有聚合性或缩合性官能团 (如乙烯基、卤素、羟基、氨基、氰基、羧基等) 的有机硅化合物, 它们统称为碳官能有机硅化合物。这类化合物的命名法同上。所带的碳官能团按普通有机化学命名原则来表征它们的结构, 如:

$CH_2=CHSi(OCH_3)_3$ ——乙烯基三甲氧基硅烷

$(CH_3)_3SiCH_2Cl$ ——三甲基氯甲基硅烷

$(C_2H_5)_3Si(CH_2)_5OH$ ——三乙基5-羟戊基硅烷

$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ —— $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷

$CH_2-CH(CH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3)$ —— $\gamma$ -2,3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷

$CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ —— $\gamma$ -三氟丙基二甲基氯硅烷

$CH_3COOCH_2Si(OCH_3)_3$ ——乙酰氧甲基三甲氧基硅烷

### 1.2.2 甲硅烷基衍生物

此类化合物可用  $(R_3Si)_nY$  通式表示。式中R为相同或不同的有机基, 也可是表1-1所示的X。这类化合物综列于表1-2中, 其主要代表为硅氧烷(Si—O—Si)及硅氮烷(Si—NH—Si)。

下面再举几个实例:

$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ ——六甲基二硅氧烷

表 1-2 (R<sub>3</sub>Si)<sub>n</sub>Y类有机硅化合物

Y	名 称	Y	名 称
-O-	二硅氧烷	-PH-	甲硅烷基磷
-O-O-	二甲硅烷基过氧化物	-PR'-	
-S-	二硅硫烷	 -P-	甲硅烷基甲烷
-NH-	二硅氮烷	-CH <sub>2</sub> -	
-NR'-	N-烷基二硅氮烷	 -CH-	
 -N-	三甲硅烷基胺	-C-	甲硅烷基乙炔
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	1,2-二甲硅烷基乙烷	 -C≡C-	
-CH=CH-	1,2-二甲硅烷基乙烯	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	邻-、间-、对-二甲硅烷基苯

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiSSi(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>——六乙基二硅硫烷

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiNHSi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>——六苯基二硅氮烷

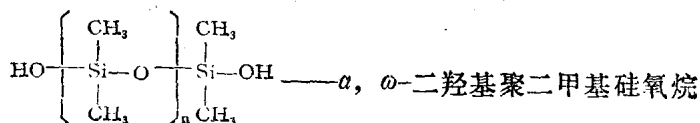
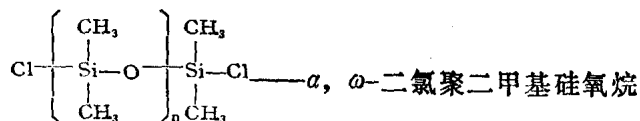
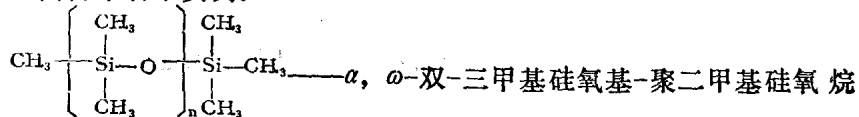
### 1.2.3 线状聚合物

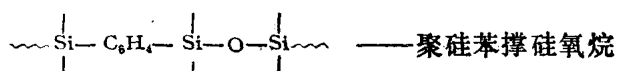
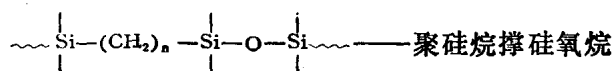
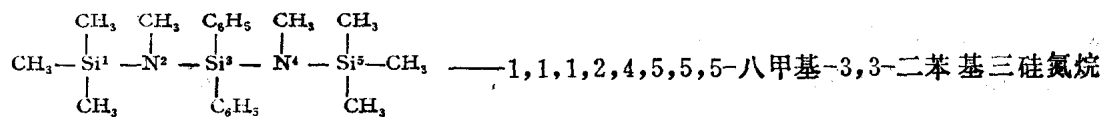
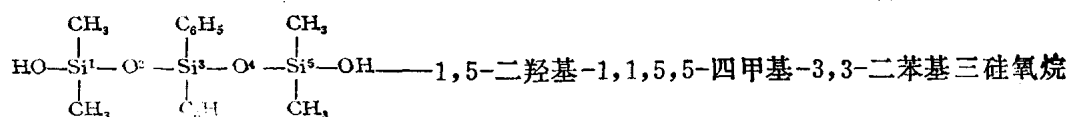
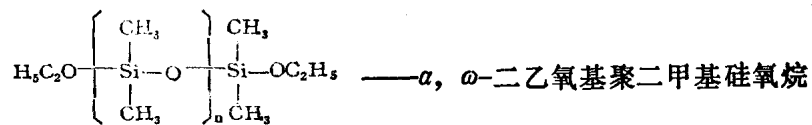
此类化合物是以—Si—Y—键为主链的线型齐聚物或高聚物，可用通式R<sub>3</sub>Si(R<sub>2</sub>SiY)<sub>n</sub>R表示。当式中的Y为氧或氮时的聚硅氧烷或聚硅氮烷是它们中最重要的代表。R通常是烷基或芳基，也可以是卤原子、OH或OR'。当n较大时，则应在名称前面冠以聚字，表示高聚物之意。聚合物端基一般写在聚合物单元的前面，并用希腊文的α和ω两字母表示。这类化合物的主要代表列于表1-3。

表 1-3 R<sub>3</sub>Si(R<sub>2</sub>SiY)<sub>n</sub>R<sub>3</sub>类有机硅化合物

Y	名 称	Y	名 称
-O-	聚硅氧烷	-CH <sub>2</sub> -	聚硅甲烷
-S-	聚硅硫烷	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> -	聚硅烷撑
-NH-	聚硅氮烷	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	聚硅苯撑
-NHNH-	聚硅肼	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	聚硅苯醚撑

下面再举若干实例：





#### 1.2.4 环状聚合物

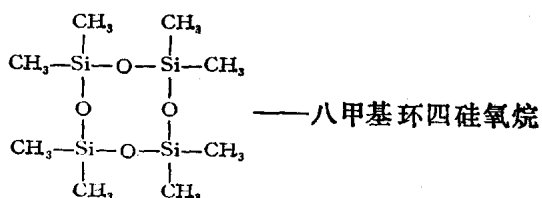
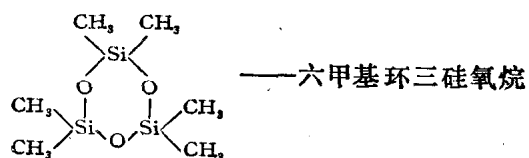
此类聚合物是以—Si—Y—键为主链的环状齐聚物或聚合物,可用通式  $\left[ \text{R}_2\text{Si}-\text{Y} \right]_n$

表示。这类化合物的主要代表列于表1-4:

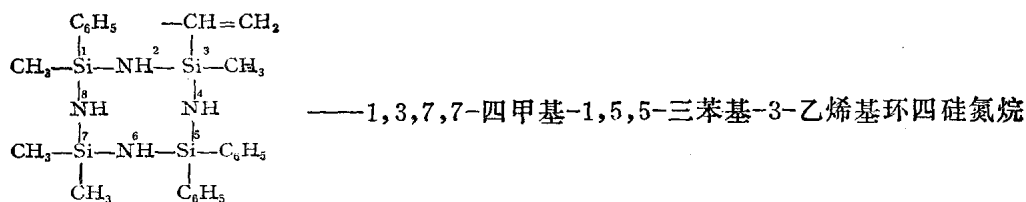
表 1-4  $\left[ \text{R}_2\text{Si}-\text{Y} \right]_n$  类有机硅化合物

Y	名 称	Y	名 称
—O—	环(聚)硅氧烷	—S—	环(聚)硅硫烷
—NH—	环(聚)硅氮烷	—CH <sub>2</sub> —	环(聚)硅碳烷

下面举几个实例:

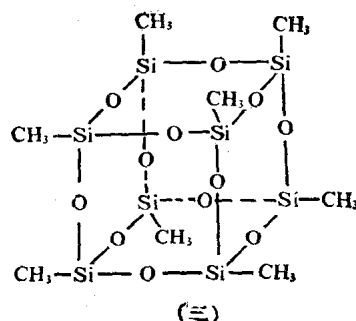
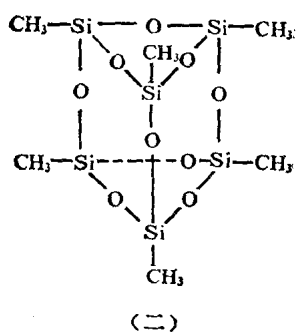
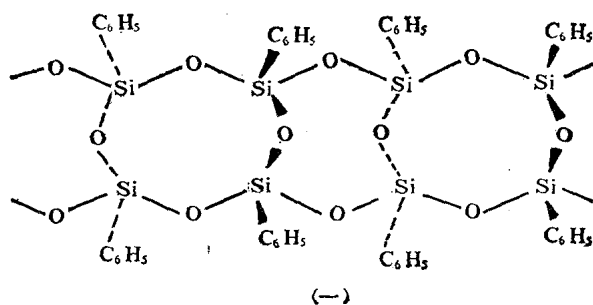






### 1.2.5 立体构型聚合物

此类化合物是由三官能硅单体 $\text{RSi}(\text{OH})_3$ 经脱水缩合而得的产物。由于结构比较复杂，很难有严格的系统命名。在下面介绍的结构式中，(一)为梯型聚硅氧烷，简称苯“T”，是一种立体规律性很强的聚合物。(二)及(三)分别称为六甲基六硅倍半氧烷和八甲基八硅倍半氧烷。



### 1.2.6 聚硅烷

这是一类以 $\text{---Si---Si---}$ 键为主链的线状或环状聚合物。其中，线状聚硅烷可用通式 $\text{R}_3\text{Si}$

$[\text{---R}_2\text{Si---}]_n\text{R}_3$  ( $n \geq 1$ ) 表示；环状聚硅烷可用通式  $\boxed{[\text{R}_2\text{Si}]_n}$  ( $n \geq 4$ ) 表示。现在

可以合成到分子量达 $4 \times 10^5$ 的线状齐聚物(一)，还可合成带支链(二)或多环聚硅烷(三)：

