

高等学校教学用书

---

# 合成树脂与塑料工学

上卷 第二分册

〔苏〕A. Ф. 尼古拉耶夫 著

化学工业出版社

---



高等学校教学用书

# 合成树脂与塑料工学

上卷第二分册

【苏】A.Φ.尼古拉耶夫 著  
成都工学院塑料与合成  
纤维专业委员会 译

化学工业出版社



本书系根据苏联专家 A. Ф. 尼古拉耶夫在成都工学院講課时所編写的“合成树脂与塑料工学”教材而譯出的，全书汇集了苏联和国外最新的文献資料，对各种主要类型的合成树脂与以其为基础的塑料作了詳尽的論述，共分四册出版。

本书上卷第一分册的内容包括緒論、氨基塑料与酚醛塑料二部分。上卷第二分册的内容，包括硅有机树脂与塑料、鈦有机树脂、呋喃树脂与塑料、聚酰胺树脂与塑料、聚胺酯树脂与塑料、聚脲、环氧树脂与塑料及聚酯树脂与塑料等八章。目前国内在硅有机树脂和环氧树脂的生产上虽获得了极大的进展，但本书仍属一本很好的参考书。

本书供塑料专业的大专师生、工程技术人員、科学研究者的学习和参考用，此外对合成橡胶、合成纖維、染料等专业的工作人員亦有极大的参考价值。

本书系由成都工学院化工系塑料与合成纖維专业委员会譯。

高等學校教學用書  
合成树脂与塑料工学  
上卷第二分册

成都工学院塑料与合成纖維专业委员会 譯  
化学工业出版社出版 北京安定門外和平北路  
北京市书刊出版业营业許可証出字第 092 号  
北京市印刷一厂印刷

新华书店科技发行所发行各地新华书店經售

|                       |                  |
|-----------------------|------------------|
| 开本：787×1092毫米1/18     | 1960年1月第1版       |
| 印张：13 $\frac{12}{18}$ | 1960年12月第1版第3次印刷 |
| 字数：282千字              | 印数：7,001—13,200  |
| 定价：(10)1.60元          | 书号：15063·0573    |



## 目 录

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 第三章 硅有机树脂与塑料 .....         | 215 |
| 发展简史 .....                 | 215 |
| 硅化学的特点 .....               | 215 |
| 生产树脂的原料 .....              | 220 |
| 烷基(芳基)氯硅烷 .....            | 220 |
| 烷基(芳基)氯硅烷的直接合成 .....       | 221 |
| 借助镁有机化合物合成的烷基(芳基)氯硅烷 ..... | 225 |
| 烷基(芳基)氯硅烷的性质 .....         | 227 |
| 取代的原硅酸酯类 .....             | 228 |
| 烷基(芳基)氯硅烷的酯化 .....         | 228 |
| 烷氧基于金属有机化合物作用下的取代作用 .....  | 229 |
| 取代原硅酸酯的性质 .....            | 230 |
| 硅有机化合物的缩聚原理 .....          | 231 |
| 各种因素对水解与缩聚反应速率的影响 .....    | 231 |
| 聚有机硅氧烷的制备 .....            | 237 |
| 低分子聚有机硅氧烷 .....            | 238 |
| 高分子聚有机硅氧烷 .....            | 239 |
| 高分子硅有机树脂 .....             | 242 |
| 聚有机硅氧烷的性质与用途 .....         | 243 |
| 硅有机聚合物液体 .....             | 244 |
| 树脂与油漆 .....                | 251 |
| 粘合剂 .....                  | 255 |
| 橡胶与橡皮 .....                | 256 |
| 压塑料 .....                  | 260 |
| 参考文献 .....                 | 264 |
| 第四章 钛有机树脂 .....            | 266 |
| 发展简史 .....                 | 266 |
| 生产树脂用的原料 .....             | 266 |
| 正钛酸酯的性质 .....              | 267 |
| 正钛酸丁酯的水解与缩聚原理 .....        | 268 |
| 耐热涂料的制备及其性能 .....          | 270 |
| 参考文献 .....                 | 271 |
| 第五章 呋喃树脂与塑料 .....          | 273 |
| 发展简史 .....                 | 273 |
| 生产树脂用的原料 .....             | 273 |
| 缩聚原理与树脂结构 .....            | 274 |
| 树脂的用途与材料的性能 .....          | 278 |



|                            |            |
|----------------------------|------------|
| 胶泥 .....                   | 278        |
| 粘合剂 .....                  | 280        |
| 清漆 .....                   | 280        |
| 浸渍溶液 .....                 | 281        |
| 成型塑料与压塑料 .....             | 281        |
| 呋喃树脂的其他用途 .....            | 282        |
| 参考文献 .....                 | 283        |
| <b>第六章 聚酰胺树脂与塑料</b> .....  | <b>284</b> |
| 聚酰胺树脂化学与生产发展简史 .....       | 284        |
| 生产树脂用的原料 .....             | 286        |
| 聚酰胺树脂的生成原理 .....           | 291        |
| 聚酰胺的工业生产方法 .....           | 297        |
| 聚己内酰胺 (聚酰胺-6) 的生产 .....    | 297        |
| 热压釜法 .....                 | 298        |
| 連續聚合法 .....                | 302        |
| 聚己二酰己二胺 (聚酰胺-66) 的生产 ..... | 305        |
| 其他聚酰胺的生产 .....             | 306        |
| 聚酰胺的性能与用途 .....            | 307        |
| 纖維 .....                   | 312        |
| 耐摩制品 .....                 | 313        |
| 管 .....                    | 313        |
| 机器与器械的零件 .....             | 313        |
| 参考文献 .....                 | 313        |
| <b>第七章 聚胺酯树脂与塑料</b> .....  | <b>315</b> |
| 聚胺酯树脂化学与生产发展简史 .....       | 315        |
| 生产聚胺酯的原料 .....             | 316        |
| 聚胺酯的生成原理 .....             | 320        |
| 聚胺酯的工业制备方法 .....           | 323        |
| 聚胺酯的性能与用途 .....            | 324        |
| 纖維与压鑄制件 .....              | 325        |
| 压塑粉 .....                  | 326        |
| 聚胺酯泡沫塑料 .....              | 326        |
| 橡胶 .....                   | 330        |
| 粘合剂 .....                  | 332        |
| 涂料 .....                   | 334        |
| 参考文献 .....                 | 335        |
| <b>第八章 聚脲</b> .....        | <b>337</b> |
| 聚脲的生成原理 .....              | 337        |
| 聚脲的性质 .....                | 338        |



|                        |     |
|------------------------|-----|
| 参考文献 .....             | 338 |
| 第九章 环氧树脂与塑料 .....      | 339 |
| 环氧树脂化学与生产发展简史 .....    | 339 |
| 生产树脂用的原料 .....         | 340 |
| 环氧树脂的形成原理 .....        | 342 |
| 綫型树脂的生成 .....          | 343 |
| 树脂的变定 .....            | 346 |
| 环氧树脂的工业制备方法 .....      | 357 |
| 环氧树脂的性能与用途 .....       | 359 |
| 粘合剂 .....              | 360 |
| 胶泥 .....               | 362 |
| 鑄塑树脂与压鑄复合塑料 .....      | 363 |
| 层压塑料 .....             | 366 |
| 涂料 .....               | 372 |
| 参考文献 .....             | 375 |
| 第十章 聚酯树脂与塑料 .....      | 378 |
| 聚酯树脂化学及其生产发展简史 .....   | 378 |
| 生产树脂用的原料 .....         | 380 |
| 多元醇类 .....             | 380 |
| 4,4'-二羟二苯基烷类 .....     | 382 |
| 酸类 .....               | 383 |
| 聚酯树脂的生成原理 .....        | 386 |
| 綫型聚酯树脂 .....           | 390 |
| 聚邻苯二甲酸乙二酯 .....        | 390 |
| 聚己二酸乙二酯与聚癸二酸乙二酯 .....  | 392 |
| 聚对苯二甲酸乙二酯 .....        | 394 |
| 聚对苯二甲酸乙二酯的生产工艺过程 ..... | 395 |
| 聚对苯二甲酸乙二酯的性能与用途 .....  | 399 |
| 薄膜 .....               | 400 |
| 纖維 .....               | 402 |
| 聚碳酸酯 .....             | 404 |
| 聚碳酸酯的制备 .....          | 404 |
| 聚碳酸酯的性能与用途 .....       | 405 |
| 醇酸树脂 .....             | 407 |
| 邻苯二甲酸丙三酯树脂 .....       | 408 |
| 变性邻苯二甲酸丙三酯树脂 .....     | 410 |
| 变性邻苯二甲酸季戊四酯树脂 .....    | 416 |
| 不饱和聚酯树脂 .....          | 417 |
| 不饱和聚酯树脂的成分 .....       | 417 |



|                     |     |
|---------------------|-----|
| 不饱和聚酯树脂的生产 .....    | 428 |
| 不饱和聚酯树脂的性能与用途 ..... | 430 |
| 胶泥 .....            | 433 |
| 涂料 .....            | 433 |
| 铸塑树脂与压铸混合料 .....    | 435 |
| 铸压塑料与压制塑料 .....     | 438 |
| 层压塑料 .....          | 441 |
| 参考文献 .....          | 450 |



## 第三章 硅有机树脂与塑料

### 发 展 简 史

在第二次世界大战以后，硅有机树脂在各个工业部门中始获得推广应用。硅化学的研究则早已开始，1829年制成四氯化硅，1845年发现了硅有机化合物（正硅酸酯类）。英国学者 F. S. 基 平 (Kipping) 及其学派[4]曾对低分子硅有机物进行过次数众多的研究，但是在进行了37年的研究工作以后，他却得出结论，认为要在这一化学部门中获得迅速的进展，是希望不大的。这一结论以后即被事实所推翻。苏联学者 K. A. 安德利阿诺夫 (Андреев) 与 M. M. 柯通 (Котон) [1,2] 确定，一定结构的低分子硅有机化合物具有形成高分子物的极大倾向，这类高分子物被它们称为聚有机硅氧烷。上述学者的研究工作（1935~1939年），奠定了高分子硅有机聚合物化学发展的基础，并指出了在各个不同的技术部门中应用聚有机硅氧烷的可能性。

1941年美国化学家发表了由甲基氯硅烷合成高分子硅有机化合物的第一篇论文[3]，1944年美国建立了高分子硅有机化合物的工业生产。

1951年全世界硅有机树脂的产量为 4500 吨，1955年一些国家的生产量如下（以吨计）：

| 国别      | 1955年 |
|---------|-------|
| 美国..... | 8,000 |
| 法国..... | 1,200 |
| 英国..... | 600   |
| 日本..... | 200   |

工业部门对硅有机树脂的兴趣逐年俱增。目前，这种树脂能用来生产各种塑料（压塑粉、纤维基塑料、层压塑料），橡胶，成膜材料，粘合剂，滑润油，憎水处理液等。硅有机化合物的应用范围正在不断扩大中。

### 硅化学的特点

除氧以外，硅是地壳中分布量最多的元素，它几乎占地壳总量的27%，无怪乎被称作“地壳的骨架”。硅含于矿物质的组成中，此外，硅的化合物还含于毛发、羊毛、羽毛、某些植物的茎、很多毛虫的甲壳以及海绵体等之中。

在门捷列夫周期系中，硅是第四族的元素，直接位于碳之下，为碳的同类物。硅也能与氧、氢以及其他元素形成大量的各种化合物。如果说碳的化合物目前已有60万种以上，那末硅已逐渐能与碳匹敌。硅与碳相仿，既能给出电子，又能接受电子，只是接受电子的能力以及因此产生的非金属性质的表现都比碳为



弱。这不但深深影响到两种元素的各种化学反应，而且影响到所生成化合物的性质。

硅与碳性质上的不同，可由下列情况得知：

硅的原子量为 28.09，它能形成结晶体与无定形体，熔点为  $1420^{\circ}\text{C}$ ，细分散的硅具有吸湿性。

碳的原子量为 12.01，它能形成两种结晶体——金刚石与石墨——和一种无定形体——煤炭。碳不熔化，不挥发，于  $3000^{\circ}\text{C}$  时变为蒸汽，不具吸湿性。

与碳比较，硅较易与氮及卤素反应，但以氧氧化时，反应却难进行得多，酸对硅与碳均无作用。

碳能形成长的碳原子链，而硅只能形成短的硅-硅键（最多14个原子）。

硅-硅键的强度比碳-碳键小得多（见表82），但硅却能与其他元素形成比碳牢固的键。

硅、碳与几种元素所成键的键能〔7〕

表 82

| 键     | 键 能,<br>仟卡/克分子 | 原子間距离,<br>Å     | 键    | 键 能,<br>仟卡/克分子 | 原子間距离,<br>Å |
|-------|----------------|-----------------|------|----------------|-------------|
| Si-Si | 42.5           | $1.90 \pm 0.03$ | C-C  | 58.6           | 1.54        |
| Si-C  | 58.0           | $1.93 \pm 0.03$ | C-H  | 87.3           | 1.14        |
| Si-H  | 75.0           | 1.54            | C-F  | 104.0          | 1.35~1.42   |
| Si-F  | 143.0          | 1.54            | C-Cl | 70.0           | 1.69~1.77   |
| Si-Cl | 85.0           | 2.00            | C-Br | 57.0           | 1.94        |
| Si-Br | 69.0           | 2.14            | C-I  | 43.0           | 2.10        |
| Si-I  | 51.0           | 2.43            | C-O  | 75.0           | 1.43        |
| Si-O  | 89.0           | —               |      |                |             |

硅与碳的各种化合物对水解作用的稳定性相差极大。常温下有酸与硷存在时，碳与氢、卤素、氮、硫的化合物不水解。但是硅与这些元素的化合物在同样条件下却极易水解。

正因为掌握了硅与其他元素所成键的稳定性，高分子硅有机化合物的各种合成方法才得以研究成功。

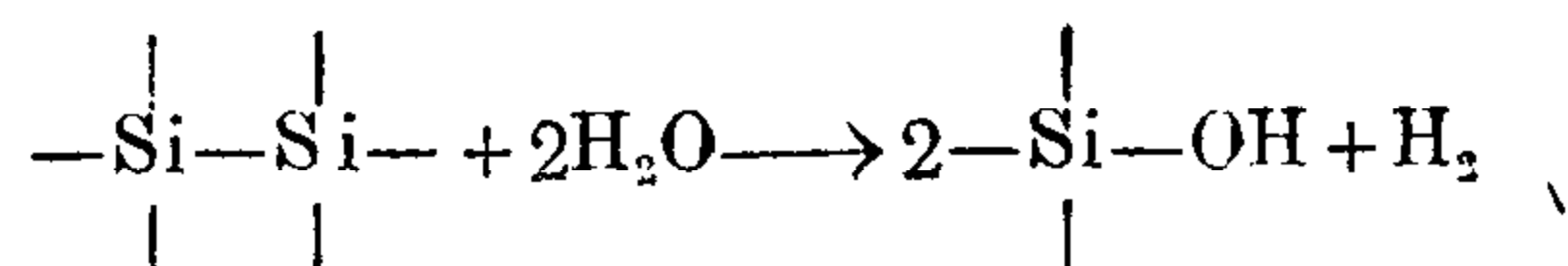
### 硅与硅的键

到目前为止，还不能制得含大量  $\begin{array}{c} | \\ \text{—Si—Si—} \\ | \end{array}$  键的硅化合物。因为这种化合物——聚硅烷（полисилан）具有热分解的倾向，在碱和氧的作用下会起化学变化。氢未被取代的聚硅烷及其卤素衍生物在  $200^{\circ}\text{C}$  时即开始分解，所以至今未能制得分子中含硅原子在14个以上的化合物。

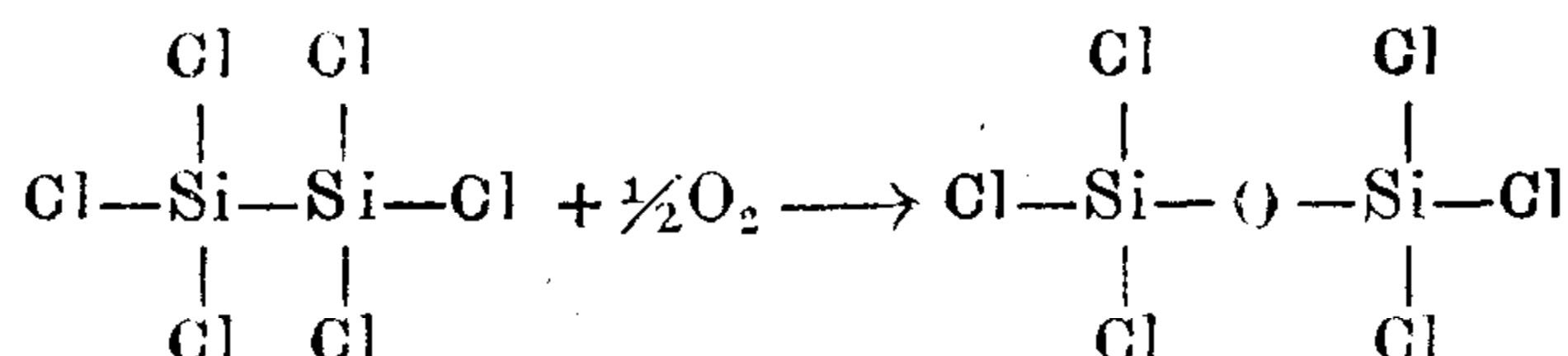
有机基取代的硅烷如甲基或苯基硅烷（即一个氢原子被甲基或苯基取代的硅烷）的情况也与此相仿，甚至这类化合物中的低分子同系物对于碱的水溶液仍然



很敏感，反应进行时释出氢：



高級卤硅烷受空气中的氧作用时发生氧化，反应在室温下猛烈进行，此时氯硅烷转变为氯硅氧烷。



由以上所述可知，含硅-硅键的聚合物应该是不甚稳定的化合物，不能应用于工业中。

### 硅与碳的键

含硅-碳键化合物的形成反应，随反应物质的性质与反应条件而有不同。一些化合物容易形成硅-碳键，另一些化合物则要求激烈的条件。例如，与含氢氯硅烷比较，四氯化硅受金属有机化合物作用时发生烃基化反应要困难得多。

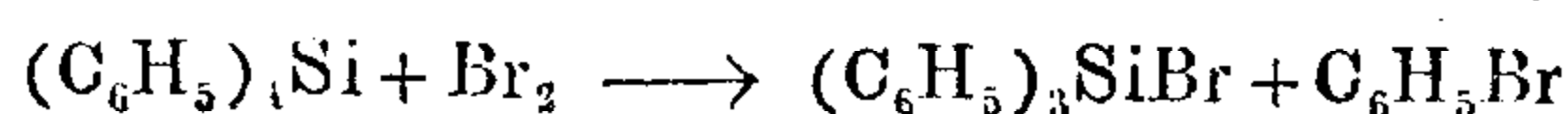
生成硅-碳键的可能性的多少，也取决于与硅键合的卤素。在  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiBr}_4$  的系列中，从四氯化硅到四溴化硅， $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{C}- \\ | \end{array}$  键的形成逐渐容易。与硅键合的有机基（特别是芳基）的数量越多，新的  $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{C}- \\ | \end{array}$  键的形成就越难。

硅-碳键的热稳定性决定于与硅原子键合的有机基的类型与大小。 $\text{R}_4\text{Si}$  型的四取代硅烷具有高度的热稳定性；芳基取代的硅化合物的热稳定性较硅的脂肪族衍生物为大。

硅-碳键的化学稳定性决定于与硅原子键合的有机基的结构、整个分子的结构以及作用的化学试剂的性质。在通常条件下，碱不能破坏硅-碳键，仅在非常激烈的条件下（在  $200^\circ\text{C}$  以上的高温高压热压釜中），才可能脱去有机基并生成烃类与硅酸钠。若在有机基中引入卤原子或与硅键合的有机基上具有三个键，都使硅-碳键容易发生水解。

在激烈的条件下以浓酸作用，一般能使有机基析出，但烷基的析出较芳基为难。在缓和的条件下，硫酸、盐酸与硝酸对硅-碳键无作用。

在高温下卤素能毁坏  $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{C}- \\ | \end{array}$  键：





低分子硅有机化合物的硅-碳键对氧的作用的稳定性目前研究得还不够充份。依据现有的资料观察，可以作出结论：耐氧化性决定于硅原子上的有机基的类型与大小。脂肪族有机基所含的碳原子数越多，耐氧化性越低。含芳基的硅烷对氧的作用较为稳定。

在较高温度下硅-碳键受氧的影响而断裂时，有机基以氧化产物(醛、酸等)的形式析出，硅则生成  $(\text{SiO}_2)_n$  形式的聚合物。

高分子硅有机物(聚有机硅氧烷)直到  $180 \sim 200^\circ \text{C}$  才开始氧化，这时硅氧烷键并不毁坏，仅析出有机基，最后也生成  $(\text{SiO}_2)_n$  形式的聚合物。

虽然含硅-碳键的硅有机化合物对热、氧化作用及水解作用相当稳定，但仍不能广泛用于制备高分子物，原因是它们难以生产。

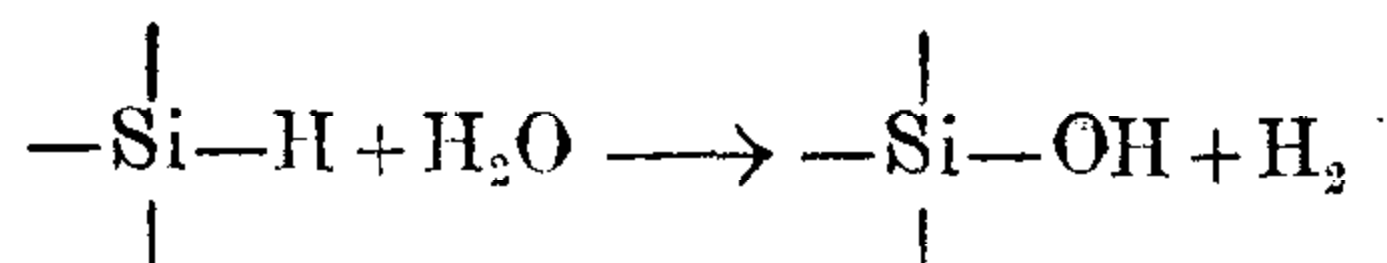
### 硅与氢的键

硅与碳都能生成同系氢化物，它们的最简单的代表物分别是硅烷  $\text{SiH}_4$  与甲烷  $\text{CH}_4$ 。但是，碳能形成键中有千万个原子的化合物，而硅只能形成低分子物，其中硅原子最多不超过六个 ( $\text{Si}_6\text{H}_{14}$ )。

与碳氢化合物的差别，在于硅与氢的键不牢固，不但氧或卤素甚而水也能使其断裂。硅烷类与空气作用极快，以致能发火燃烧，此时释出氢而生成二氧化硅。



硅烷的氢甚至在氯化氢的作用下也能被氯所取代。硅烷类也极易与水相互作用，特别在痕迹量的碱存在时。

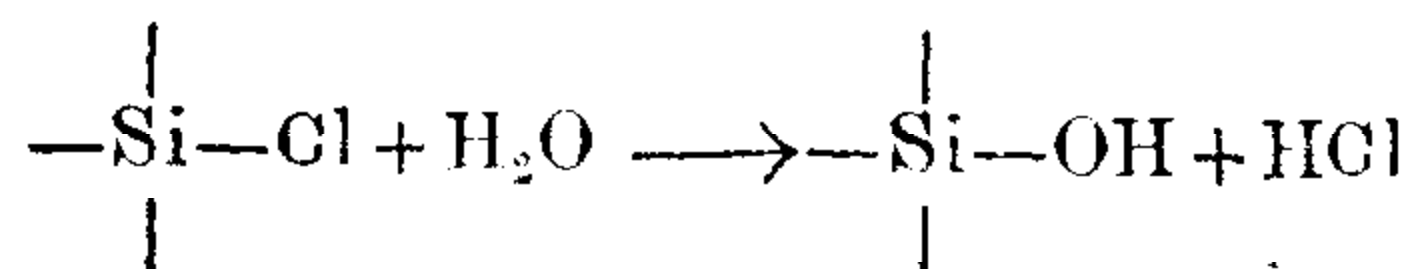


从以上所举实例可知，硅-氢键的化学稳定性小，含这种键的高分子物不可能制得。

### 硅与卤素的键

硅与碳不同，它与负电性元素形成化合物的能力较高，这点明显地表现在硅与卤素的反应中。硅-卤键的热稳定性极高，例如，四氯化硅  $\text{SiCl}_4$  在温度超过  $600^\circ \text{C}$  时仍不分解。硅烷分子中引入有机基一般能显著降低所生成化合物的热稳定性，只有氟化硅例外，如三甲基氟硅烷于  $600^\circ \text{C}$  分解。

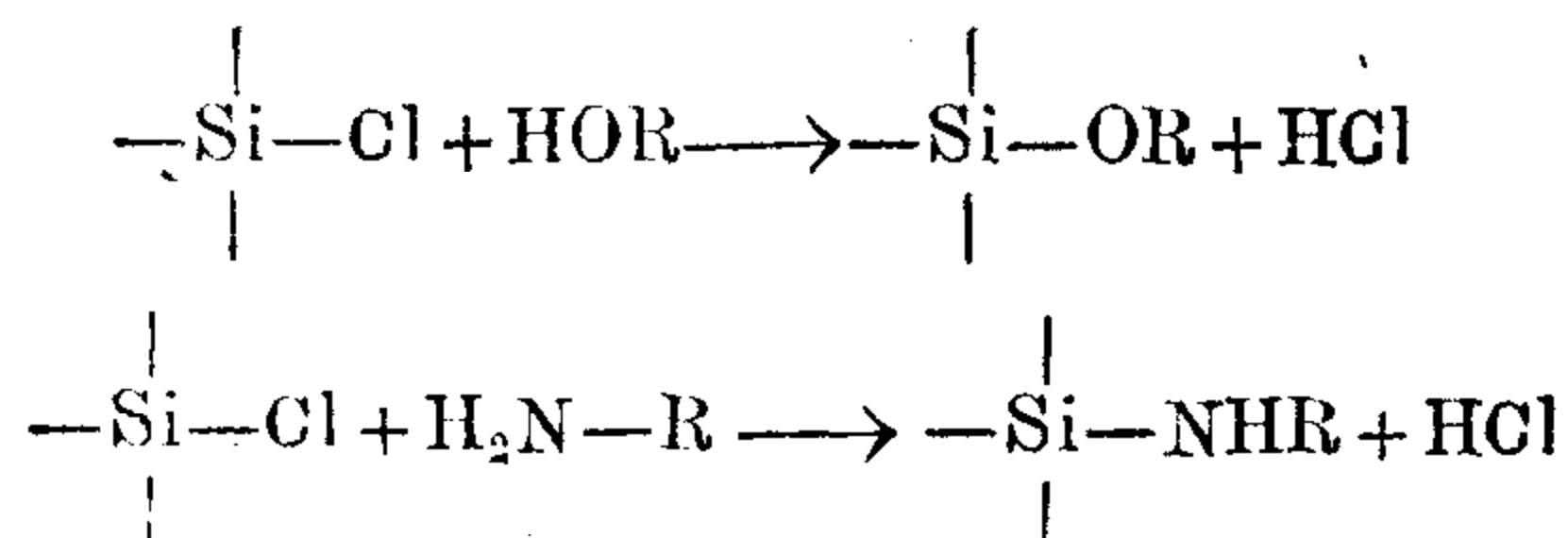
硅-卤键与碳-卤键的不同，还在于它对水解作用极不稳定，与水相互作用时生成新的键——硅-羟键。





氯硅烷分子中引入有机基对硅-卤键的耐水解性提高很少，甚至三烷基氯硅烷也能被冷水定量地水解。只有在氯硅有机化合物中，有机基的数目与大小对水解速率的影响才比较明显。

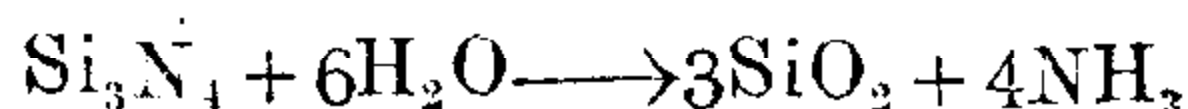
含硅-卤键的化合物不但易于与水作用，而且易于与一切含有羟基与氨基的化合物作用。



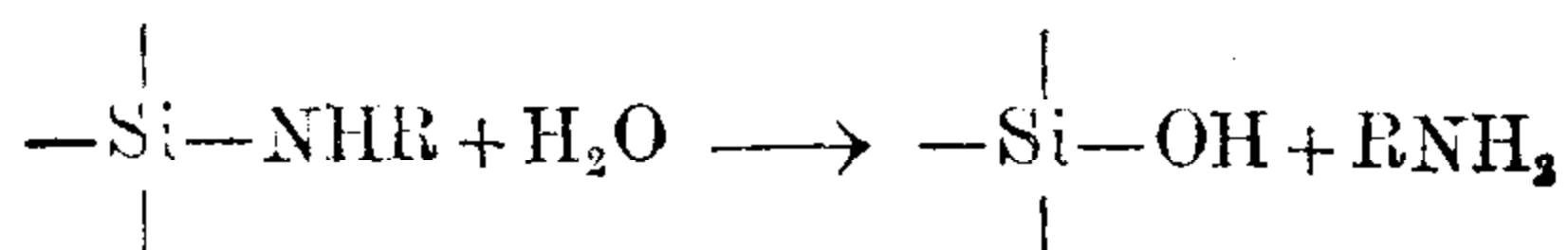
以上所举实例说明，含硅-卤键的高分子硅有机物不可能制得，因这种键的化学性质不够稳定。

### 硅与氮的键

含硅-氮键的硅化合物如同卤硅烷一样，是热稳定性高的化合物。但  $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}- \\ | \end{array}$   $\begin{array}{c} | \\ -\text{N} \\ | \end{array}$  键对于水以及酸与碱的水溶液不够稳定，当水作用于氮化硅时，生成氨与二氧化硅。



硅的氨基取代物也易于水解，此时硅-氮键断裂，析出相应的胺。



由此可见，高分子物中也不可能保留有硅-氮键。

### 硅与氧的键

硅不同于碳，含  $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ | \end{array}$  键的硅化合物具有高度的热稳定性。主链中含硅-氧键（硅氧烷键） $\cdots -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\cdots$  的矿物天然高分子物是大家熟知的（石棉、石英）。例如，石英在温度约  $1800^\circ\text{C}$  时熔化，而在熔点以下加热石英，并不引起硅-氧键的显著破坏。

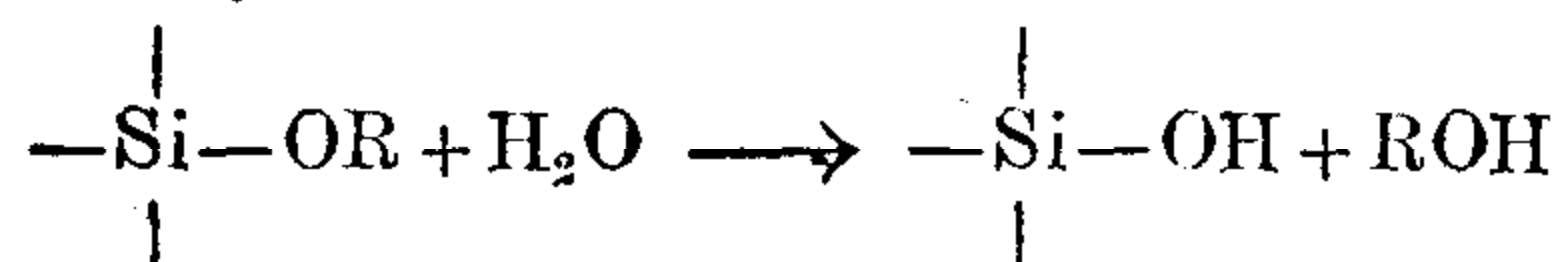
硅原子上引入有机基使硅氧烷键的热稳定性降低。

硅-氧键的化学稳定性极高，例如，硫酸、硝酸以及其他的酸都不能毁坏石英中的硅-氧键，只有氟氢酸与强碱的作用，才能使其断裂。有机基与硅原子结



合而形成的化合物，化学稳定性大为降低。氟化合物对聚有机硅氧烷中硅氧烷键的破坏作用特别猛烈。

硅氧烷键  $\begin{array}{c} | \\ \text{—Si—O—Si—} \\ | \end{array}$  对水解作用的稳定性很高，但硅与酯键之间的键（也以氧连接）能被水解，在酸与碱存在时水解作用进行较快。



分子中有机基的大小、结构以及羟基的数量，都影响这种酯类化合物的水解速率。

含四个酯基的硅化合物（正硅酸酯类  $(\text{RO})_4\text{Si}$ ）比含酯基较少的硅化合物（取代正硅酸酯类  $(\text{RO})_{4-n}\text{SiR}'_n$ ）较易水解。如烷基或芳基三乙氧基硅烷较二烷基或二芳基二乙氧基硅烷容易水解。有机基中含有卤素的化合物对水的作用比较敏感。

研究了硅与各种元素所形成的键以后，就有可能作出结论：只有硅-氧键才是形成合成高分子硅有机化合物的主键。

天然的与合成的碳、硅两类聚合物的比较，说明硅氧烷键能赋予材料以高度的耐热性、硬度与刚性，而碳键、碳与氧、氮、硫的键在很多情况下能生成柔顺并具有可塑性、高弹性的高分子物，后者的主要缺点是耐热性低（200~300°C）。

根据许许多多的研究结果确定，能满足技术上的许多要求的高分子硅有机化合物可以由含一至三个可水解基（卤素或酯基）的低分子硅有机化合物制得，这些低分子化合物的通式为  $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ ，式中  $\text{X}=\text{Cl}$  或  $\text{OR}$ 。

## 生产树脂的原料

制备硅有机树脂的原料物质可以分为两类：

1. 烷基（芳基）氯硅烷  $(\text{RSiCl}_3; \text{R}_2\text{SiCl}_2; \text{R}_3\text{SiCl})$
2. 取代的原硅酸酯  $(\text{RSi}(\text{OR}')_3; \text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2; \text{R}_3\text{SiOR})$

### 烷基（芳基）氯硅烷

烷基（芳基）氯硅烷是最常用的一类硅有机单基物，它是制备树脂的主要物料。其中的氯参预各个化学反应，而有机基则保持不变。按照官能度可把烷基（芳基）氯硅烷分为三组：

1. 三官能度的—— $\text{RSiCl}_3$
2. 双官能度的—— $\text{R}_2\text{SiCl}_2$
3. 单官能度的—— $\text{R}_3\text{SiCl}$

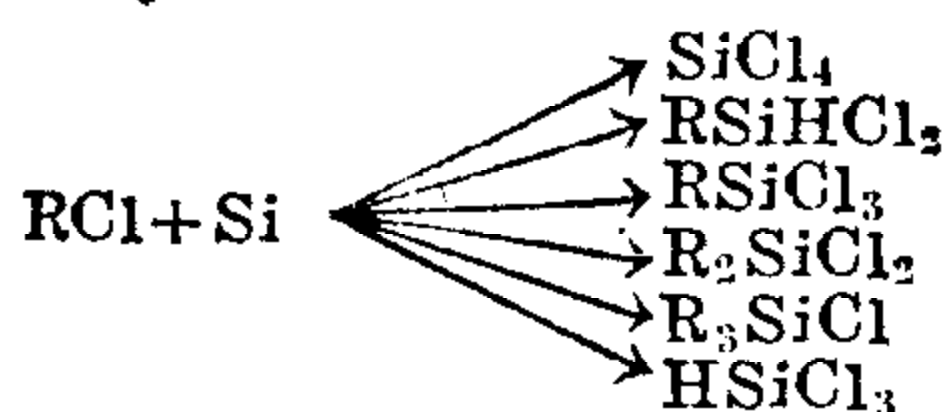
工业上合成硅有机树脂时，使用最多的是甲基、乙基及苯基氯硅烷。合成方



法有直接法和間接法两种。直接法就是在催化剂存在下使一卤代烃与硅直接作用。間接法的原理在于借助金属有机化合物以有机基取代四氯化硅中的氯原子。第一种方法比較經濟，但第二种方法則易于控制，能制得需要的产物。

### 烷基(芳基)氯硅烷的直接合成

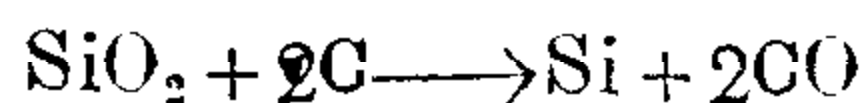
一氯代烃与硅相互作用以直接合成烷基(芳基)氯硅烷的方法，要求較高的溫度并使用催化剂，反应結果生成一系列种类极其繁多的产物，其中有液态的，也有气态的。



生成  $\text{R}_2\text{SiCl}_2$  的反应具有主要意义，其余的反应則只具次要意义。采用銅催化剂（制备芳基氯硅烷时也采用銀催化剂）能降低反应溫度，提高反应速度，并使反应基本上向生成主要产物  $\text{R}_2\text{SiCl}_2$  的方向进行。

合成烷基氯硅烷的主要原料为硅。采用一級品的硅（牌号 KP-1）时效果最好，一級品含硅量一般为 99.5%。硅按照全苏国定标准 ГОСТ 2169—43 生产，有鳞片状的与棒状的，牌号共三种：KP-0，KP-1 和 KP-2。

制备金属硅的工业方法，是电炉熔融法，即在  $1700^\circ\text{C}$  溫度下使石英与焦炭相互作用，熔融的硅流至炉底，再間歇地卸入模型中〔6〕。硅的生成反应为：



催化剂采用电解銅（ГОСТ 259—41，牌号有 M-0，M-1，M-2，M-3）或由銅盐还原而制得的銅。

一氯代烃中不应含有水分、醇及其他杂质。

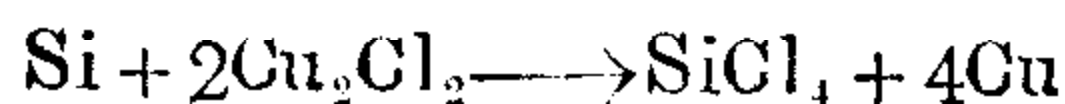
銅应与硅充分混合。为此，一般采用熔融法或混合法。

接触料的制法，文献中記載的最重要的有三种〔7〕：

1. 将銅与硅在还原介质中熔融，熔融物迅速冷却后，先粗碎成 10~15 毫米的小块，然后在球磨机中粉碎。

2. 将硅与銅的細粉混合，在 5000~7000 公斤/厘米<sup>2</sup> 的压力下压成片，压片再破碎成小块，于  $950\sim 1050^\circ\text{C}$  下在氢气中使其还原，以提高接触料的催化活性。

3. 将硅粉与氯化亚銅粉末混合，压成片，再于  $275\sim 300^\circ\text{C}$  下在氢气中使其还原，反应式为：



接触料中的含銅量变化幅度很大，可从 10~50%，最适宜量似在 20~25% 間。接触料粒子的大小各有不同，可按照所用接触反应器的类型而定。根据某些



資料，粒子的大小最好在0.07~0.10毫米之間[11]。

一氯代烴与硅的相互作用，可以在螺带式或喷射式接触反应器中进行[7]。

图40为烷基氯硅烷直接合成装置简图。

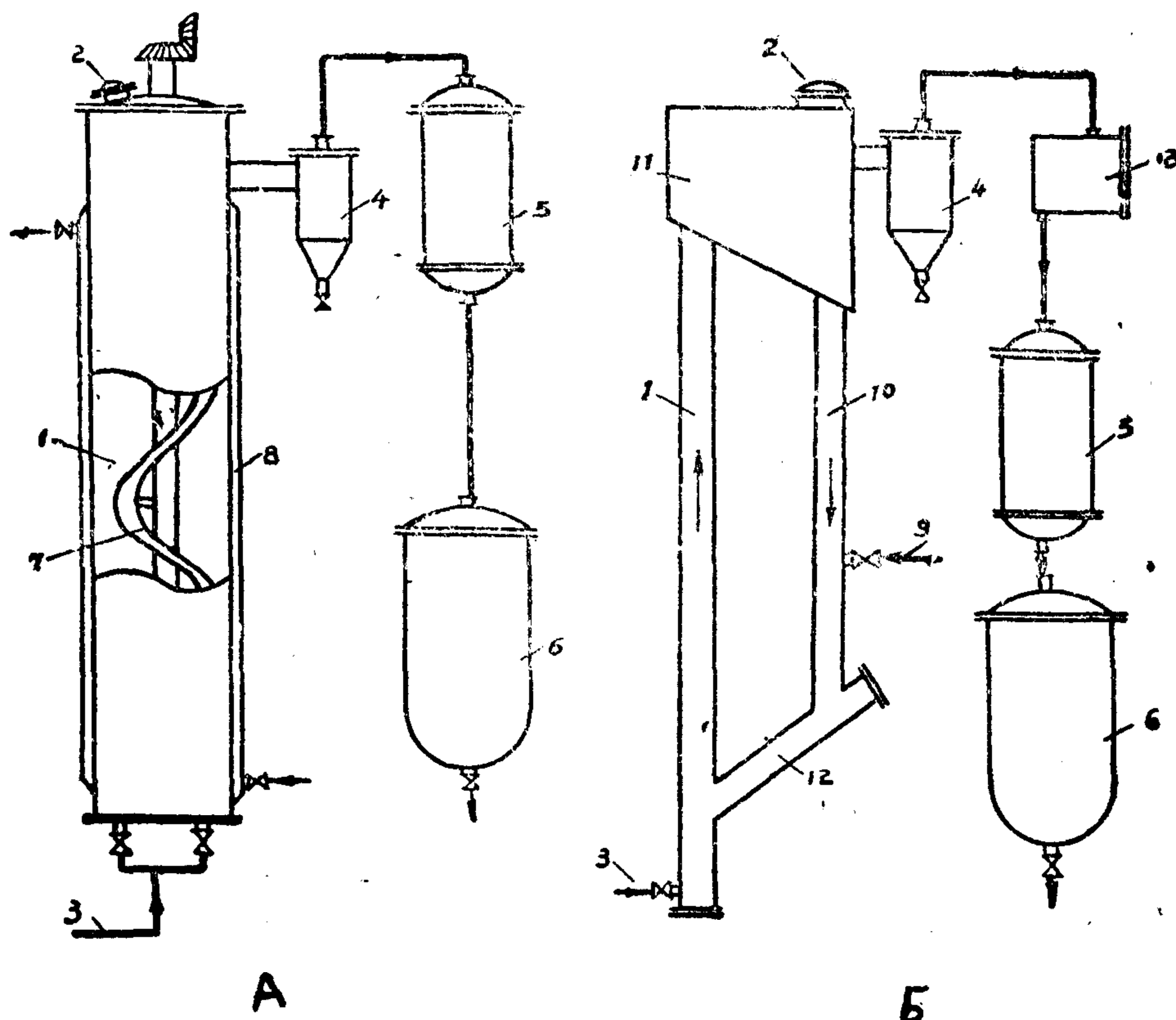


图 40 烷基氯硅烷直接合成装置简图

A—螺带式接触反应器；B—喷射式接触反应器

1—接触反应器；2—加接触料用人孔；3—通氯甲烷用管道；4—旋风分离器；5—冷凝器；6—冷凝液贮槽；7—螺带式搅拌器；8—加热夹套；9—补充氯甲烷用管道；10—接触料返回管；11—扩张室；12—接触料管；13—过滤器

**在螺带式接触反应器中制备甲基氯硅烷的方法** 在接触反应器中加入粉末状接触料，并用螺带式搅拌器7进行搅拌。搅拌器由电动机带动旋转。搅拌器的带为螺旋状，转动时可将靠近器壁的接触料向上扬起，而处于中心靠近搅拌杆处的接触料则被推向下方。氯甲烷沿管道3从器底进入器内。合成温度为270~300°C，是靠送载热体入接触反应器夹套8的方法维持的。反应开始后，载热体用来排除反应时释出的热。反应产物经过旋风分离器4除去催化剂微粒，在冷却器5中冷却并收集于贮槽6中。由于硅的消耗，接触料逐渐失效，为保持生成甲基氯硅烷的必需速度起见，应将新的接触料陆续加入反应器中。

若遵守必要的合成条件并有合适的工艺操作过程，产率可以达到每公斤硅获

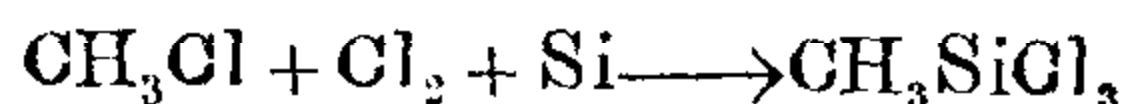


得四公斤冷凝物，亦即硅的利用率接近于90%。提高日产量自然会降低接触料中单位重量硅的液态产物收量。

冷凝液中二甲基二氯硅烷的平均含量可以达到60~70%。

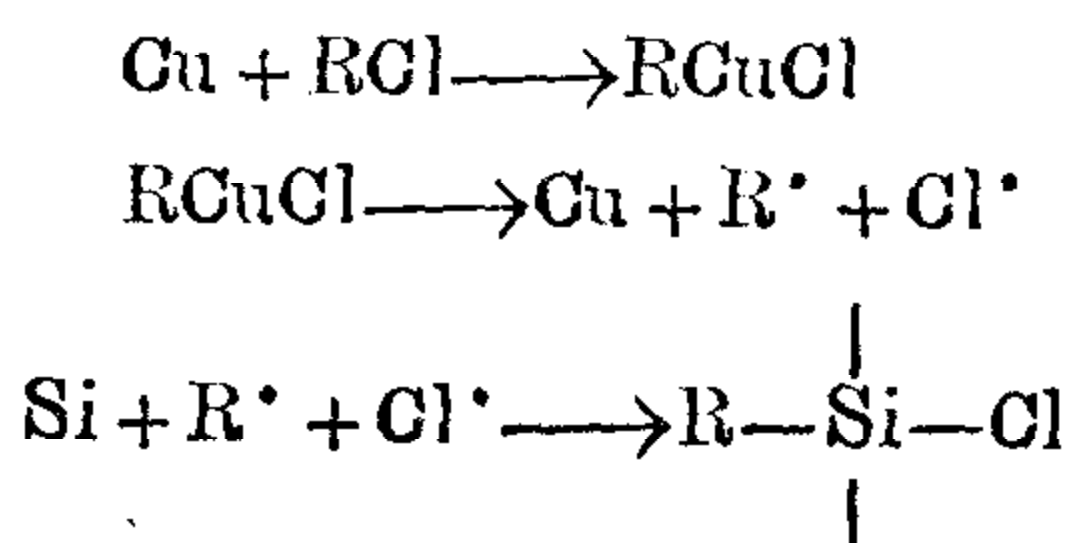
**在喷射式接触反应器中制备甲基氯硅烷的方法** 尘粉状的接触料以加热的氯甲烷气流带动喷入接触反应器中。氯甲烷沿管道3通入，并沿管路9补充。接触料沿管12送入后，被氯甲烷带往上方。新鲜的接触料粉末由人孔2沿管道10送入。甲基氯硅烷的生成反应温度为270~300°C（如果在加压下进行操作，则为330~370°C）。反应产物首先进入扩张室11以除去接触料（接触料返回反应器中），然后通过旋风分离器4与过滤器13，脱去其中残留的尘粉。甲基氯硅烷在冷凝器5中用冷冻盐水冷却，液态反应产物则收集于贮槽6中。

冷凝液中三甲基氯硅烷的含量通常不超过5%，若需要增加其含量时，可将铝或锌加入接触料中，并于300~350°C下进行合成。加入20%锌粉或10%铝粉后，冷凝液中三甲基氯硅烷的含量可达到20%。氯甲烷中加入3~35%体积的氯，能提高甲基三氯硅烷的产率，反应可能按下列方程式进行：



因此，采用烷基氯硅烷的直接合成法，可制得主要含二烷基二氯硅烷的冷凝液。将工艺过程加以调整，就能引导反应的进行方向，扩大其他产物——三官能度的烷基三氯硅烷与单官能度的三烷基氯硅烷的生成量。

卤代烷与硅之间的反应的历程，到目前为止还未能最后确定。对反应进程作如下解释[7,10]的可能性较大。金属铜在温度250°C以上与卤代烷作用，生成烷基氯化亚铜，然后在硅存在下离解成游离基（烷基与氯），游离基再与硅作用，使硅的价得到饱和。



根据不同的反应条件，硅可以被有机基、氯或有机基热解时释出的氢所饱和。游离基及其分解产物参预各种化合作用，最后形成各种烃（乙烷、乙烯等）、氢以及碳。失效后的接触料中总含有大量炭黑（6~10%），炭黑的存在降低了接触料的活性，并使其在与室温下的空气接触时发火燃烧。

**甲基氯硅烷混合物的分离** 在将反应气体冷却至-40°C时所得的冷凝液中，除甲基氯硅烷外，尚含有未反应的氯甲烷及许多反应副产物。所得各种组份的复杂混合物极难分离，将其分离、提纯净实为一项艰巨的任务。

冷凝液的大致组成列于表83中。

从下述各种组份的混合物中，应分离出四个主要的级份，



冷凝液的大致組成

表 83

| 組 份      | 化 学 式                          | 沸 点, °C | 含 量, %  |
|----------|--------------------------------|---------|---------|
| 氯甲烷      | $\text{CH}_3\text{Cl}$         | -24.2   |         |
| 甲基三氯硅烷   | $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$     | 66.1    | 10~40   |
| 二甲基二氯硅烷  | $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ | 70.2    | 50~70   |
| 三甲基氯硅烷   | $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$   | 57.7    | 3~5     |
| 四氯化硅     | $\text{SiCl}_4$                | 57.6    | 痕迹量     |
| 甲基二氯硅烷   | $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$    | 40.6    | 5       |
| 三氯硅烷     | $\text{HSiCl}_3$               | 32      | 3~5     |
| 2-甲基戊烷   | $\text{C}_6\text{H}_{14}$      | 60.4    | 0.2~0.3 |
| 3-甲基戊烷   | $\text{C}_6\text{H}_{14}$      | 63.3    | 0.2~0.4 |
| 2-甲基己烷   | $\text{C}_7\text{H}_{16}$      | 90.1    | 0.1     |
| 1,1-二氯乙烷 | $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$     | 57.4    | 痕迹量     |

1. 氯甲烷
2. 三甲基氯硅烷
3. 甲基三氯硅烷
4. 二甲基二氯硅烷

三甲基氯硅烷的提純最为困难，因其能与四氯化硅、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷組成沸点为  $57.6^\circ$  的共沸物，所以最不易提純。三甲基氯硅烷的彻底提純可借物理化学方法或化学方法完成。二甲基二氯硅烷不与任何一种反应产物形成共沸物，所以容易分离，但要彻底除去其中的痕迹量甲基三氯硅烷，必須采用具有60~70层理論塔板数的高效精餾塔，同时回流比要相当高。

甲基三氯硅烷与二甲基二氯硅烷相同，也不与其他組份形成共沸物，但实际生产中不一定非采用高純度的产物不可，因此通常收集  $65\sim 67^\circ\text{C}$  間的餾份。

在加热精餾塔的蒸发釜时，氯甲烷很容易从混合物其他組份中分离出来，将其单独收集后重新送入接触反应器中进行反应。

**乙基氯硅烷** 可由氯乙烷与硅在合成甲基氯硅烷的条件下制得。通常冷凝液中二乙基二氯硅烷的含量較少，主要的反应产物为乙基三氯硅烷。混合物的分离于具有25~30层理論塔板数的精餾塔中进行。

**不饱和烃基氯硅烷** 可由氯丙烯或氯乙烯与硅直接合成。氯丙烯在溫度  $250^\circ\text{C}$  时与接触料作用很活泼，氯乙烯不易参預此項反应，甚至在溫度高于  $300^\circ\text{C}$  时氯乙烯基氯硅烷的产率仍然不高。

**苯基氯硅烷** 可由氯苯与硅在比較激烈的条件下制得。接触料中含銅50%，在溫度  $300^\circ\text{C}$  时于空气流中暴露15小时活化而得，氯苯与接触料的反应在  $380^\circ\text{C}$  时才能开始，最适宜的合成溫度为  $400\sim 430^\circ\text{C}$ 。冷凝液中含苯基三氯硅烷 9~10%，二苯基二氯硅烷 20~24%，氯苯 50~60%，少量苯基二氯硅烷以及副产物（苯与联苯）。制取一公斤苯基氯硅烷消耗氯苯 1.5~1.7 公斤。