

合成树脂及应用丛书

● 罗运军 桂红星 编

# 有机硅树脂 及其应用



化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心

合成树脂及应用丛书

# 有机硅树脂及其应用

罗运军 桂红星 编

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

有机硅树脂及其应用/罗运军, 桂红星编. —北京:  
化学工业出版社, 2002.1  
(合成树脂及应用丛书)  
ISBN 7-5025-3484-9

I. 有… II. ①罗…②桂… III. 有机硅化合物—  
合成树脂 IV. TQ322.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 081476 号

合成树脂及应用丛书  
有机硅树脂及其应用  
罗运军 桂红星 编  
责任编辑: 丁尚林 龚浏澄  
责任校对: 洪雅姝  
封面设计: 于 兵

\*

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) 64918013  
<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销  
北京市燕山印刷厂印刷  
三河市东柳装订厂装订  
开本 850×1168 毫米 1/32 印张 8 字数 212 千字  
2002 年 1 月第 1 版 2002 年 1 月北京第 1 次印刷  
印 数: 1—4000  
ISBN 7-5025-3484-9/TQ·1442  
定 价: 22.00 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

## 编 者 的 话

合成材料的发现、应用及推广，构成了人类的进步和文明。从20世纪50年代迅速发展起来的合成树脂是产量最高、需求量最大、应用面最广的合成材料，已成为继金属、水泥、木材之后的第四种材料支柱，在尖端技术、国防建设、国民经济和人民生活等领域发挥着重要作用。20世纪80年代以来，我国合成树脂和塑料制品的生产量以每年两位数的速度增长，塑料制品的产量已超过2000万t/a，合成树脂消费量也逐年提高，成为仅次于美国的世界第二大合成树脂消费国。但我国合成树脂在产品数量和质量、生产加工技术与装备、科研开发力度，特别是应用技术等方面都落后于发达国家。进入21世纪，科学技术发展势头更快，合成树脂和塑料行业的科研开发人员、技术工人、管理人员和应用领域的科研工作者，都迫切希望提高自己的专业知识水平，掌握更先进的专业技术，以跟上时代的步伐。

为满足广大读者的愿望，我社组织国内有关的专家、学者编写了《合成树脂及应用丛书》。该丛书各分册如下。

- |              |           |
|--------------|-----------|
| 聚酰胺树脂及其应用    | 有机硅树脂及其应用 |
| 甲基丙烯酸酯树脂及其应用 | 不饱和树脂及其应用 |
| ABS树脂及其应用    | 聚氨酯及其应用   |
| 聚乙烯树脂及其应用    | 环氧树脂及其应用  |
| 聚丙烯树脂及其应用    | 酚醛树脂及其应用  |
| 聚苯乙烯系列及其应用   |           |

该丛书全面、系统地阐述了各种合成树脂的制造技术、结构性能、改性技术、成型工艺与设备、模具制造、产品质量检测及应用技术等，对广大用户关注的各种合成树脂的性能与应用在写法上给予了高度重视。在内容取舍上既充分注意了成熟、稳定、可靠、先

进的技术内容，又对有发展前途的前瞻性技术给予了充分的反映。内容上突出科学性、实用性、针对性和通用性是本套书追求的主要特色。

希望本丛书的出版对广大读者有所裨益，并对我国合成树脂工业的发展起到促进作用。

化学工业出版社

# 目 录

第一章 绪论 .....	1
1.1 有机硅树脂发展简史 .....	1
1.2 有机硅树脂的种类 .....	6
1.3 硅及硅键的特征 .....	7
1.3.1 硅的原子结构 .....	7
1.3.2 硅的电负性 .....	8
1.3.3 硅键的键能和离子性 .....	9
1.3.4 硅成键类型和特征 .....	10
1.4 有机硅树脂展望 .....	17
第二章 有机硅单体与树脂的制备 .....	19
2.1 有机硅单体的合成 .....	19
2.1.1 有机卤硅烷的合成方法 .....	20
2.1.2 甲基氯硅烷的合成 .....	23
2.1.3 苯基氯硅烷的合成 .....	32
2.1.4 其他有机硅单体的合成 .....	37
2.2 有机硅树脂的制备 .....	41
2.2.1 缩合型硅树脂的制备 .....	42
2.2.2 加成型硅树脂的制备 .....	65
2.2.3 过氧化物引发型硅树脂的制备 .....	68
2.2.4 硅树脂用配合剂 .....	69
2.3 树枝形聚硅氧烷单体的合成 .....	71
第三章 有机硅树脂的改性 .....	90
3.1 概述 .....	90
3.2 改性硅树脂的制法 .....	91
3.3 有机硅改性醇酸树脂 .....	93
3.4 有机硅改性聚酯树脂 .....	97
3.5 有机硅改性丙烯酸树脂 .....	101

3.6	有机硅改性环氧树脂	107
3.7	有机硅改性酚醛树脂	112
3.8	硅氧烷改性聚酰亚胺树脂	116
3.9	硅氧烷改性其他有机树脂	121
<b>第四章</b>	<b>有机硅树脂的性能</b>	<b>132</b>
4.1	硅树脂组成与性能的关系	132
4.2	耐热性	134
4.3	电绝缘性	139
4.4	机械性能	141
4.5	耐候性	143
4.6	耐化学试剂性	146
4.7	憎水性	147
<b>第五章</b>	<b>有机硅树脂的应用</b>	<b>149</b>
5.1	有机硅绝缘漆	149
5.1.1	线圈浸渍漆	151
5.1.2	玻璃布及套管浸渍漆	160
5.1.3	玻璃布层压板用硅漆	162
5.1.4	云母粘结绝缘漆	164
5.2	有机硅涂料	165
5.2.1	耐热、耐候的防腐涂料	166
5.2.2	耐搔抓透明涂料	171
5.2.3	防粘脱模涂料	179
5.2.4	建筑防水涂料	183
5.2.5	电子元器件保护涂料	190
5.2.6	耐辐射涂料	191
5.3	有机硅胶粘剂	191
5.3.1	硅树脂型胶粘剂	192
5.3.2	有机硅压敏胶粘剂	198
5.4	有机硅塑料	203
5.4.1	有机硅层压塑料	203
5.4.2	有机硅模压塑料	205
5.4.3	有机硅泡沫塑料	212
5.5	微粉及梯形聚合物	213

<b>第六章 有机硅树脂的分析与表征</b> .....	215
6.1 元素、官能团的分析 .....	215
6.1.1 元素的分析 .....	215
6.1.2 官能团的分析 .....	217
6.2 有机硅单体的分析 .....	220
6.2.1 甲基氯硅烷的气相色谱分析 .....	220
6.2.2 三氯氢硅的气相色谱分析 .....	223
6.2.3 甲基苯基氯硅烷的气相色谱分析 .....	225
6.2.4 甲基含氢氯硅烷的分析 .....	227
6.2.5 乙烯基三氯硅烷的分析 .....	228
6.2.6 烷基氯硅烷中氯含量的分析 .....	229
6.3 有机硅树脂的分析 .....	230
6.3.1 缩聚速度(凝胶化时间)的测定 .....	230
6.3.2 成品检验 .....	231
6.3.3 硅树脂中烷氧基含量的测定 .....	233
6.3.4 硅树脂及其涂料的分析 .....	235
6.4 鉴定有机硅树脂的光谱法 .....	235
6.4.1 红外光谱法 .....	236
6.4.2 核磁共振 .....	241
6.4.3 紫外光谱 .....	242
6.4.4 质谱 .....	242
6.4.5 拉曼光谱 .....	243
6.4.6 发射光谱 .....	243
<b>主要参考文献</b> .....	244



# 第一章 绪 论

有机硅树脂是以 Si—O—Si 为主链，硅原子上连接有机基团的交联型半无机高聚物，由多官能度的有机硅烷经水解缩聚而制成的，在加热或有催化剂存在下可进一步转变成三维结构的不溶不熔的热固性树脂。虽然与硅油、硅橡胶、硅烷偶联剂等有机硅化合物相比，有机硅树脂的市场份额较小，但在许多领域有着不可替代的地位，如用作 H 级电机线圈浸渍漆、耐高温绝缘漆、耐高温胶粘剂以及云母板、带胶粘剂等。

有机硅树脂具有优异的耐热性及耐候性，兼具优良的电绝缘性、耐化学药品性、憎水性及阻燃性，还可通过改性获得其他性能。因此，以硅树脂为基料做成的电绝缘漆、涂料、模塑料、层压材料、脱膜剂、防潮剂等各类产品，在电机、电器、电子、航空、建筑等工业部门获得了广泛的应用。

## 1.1 有机硅树脂发展简史

几千年来，人类一直在利用取之不尽、用之不竭的天然硅酸盐和二氧化硅为生产及生活服务。但直到 1863 年，法国化学家弗里德尔 (C.Friedel) 及克拉夫茨 (J.M.Crafts) 从  $\text{SiCl}_4$  与  $\text{ZnEt}_2$  出发，在  $160^\circ\text{C}$  下的封管中反应，制得了第一个含 Si—C 键的有机硅化合物  $\text{SiEt}_4$ ，才标志着有机硅化学的开始。

在有机硅化学的发展中，英国化学家 F.S.Kipping 做出了突出的贡献。他从 1898 年到 1944 年对有机硅化学进行了广泛而深入的研究，极大地丰富了有机硅化合物，而且为有机硅化学及工业的发展奠定了良好的基础。他的突出贡献之一是将格利雅 (Grignard) 反应用于合成不同官能度的可水解硅烷，并成为日后有机硅工业的基础。该反应式如下：



但是，他对硅烷的水解缩合反应以及生成的高分子产物缺乏兴趣，因而未能抓住时机进一步推动有机硅向实用方面发展。

20 世纪 30 年代末，聚合物理论已日趋成熟，实用化研究成为主流。美国康宁玻璃公司的海德 (J.F. Hyde)、通用电气公司的帕诺德 (W.J. Patnode) 及罗乔 (E.C. Rochow)、前苏联的多尔高夫 (Б.Н. Долгов) 及安德里阿诺夫 (К.А. Андрианов) 以及德国的米勒 (R. Müller) 等围绕各种硅烷单体的水解缩合反应及制取耐热硅树脂做了大量的基础工作，并取得了长足的进展。J.F. 海德成功地合成了第一个有机产品——一种用于电气绝缘的硅树脂绝缘漆。

1941 年，Rochow 发明了直接法合成有机氯硅烷，紧接着 Müller 也申请了直接法专利。直接法系在铜催化下，由氯甲烷直接与硅粉反应，一步得到甲基氯硅烷。无论从技术、经济及安全角度考虑，直接法均明显优于格利雅法，从而为有机硅的工业化生产奠定了基础，并促使有机硅化学及技术的飞速发展。1942 年，美国道 (Dow) 化学公司建成了甲基苯基硅树脂中间试验装置。1943 年，道化学公司与康宁玻璃公司合资成立道康宁 (Dow-Corning, DC) 公司，专门从事有机硅的生产与研究。起初采用格利雅法生产有机氯硅烷单体，进而生产聚硅氧烷产品。1947 年，通用电气 (General Electric, GE) 公司成立有机硅部，并采用直接法生产的有机氯硅烷制取聚硅氧烷产品。此后建成的有机硅生产厂均采用此技术。在 20 世纪 40 年代期间，DC 及 GE 两公司相继推出了硅树脂涂料及硅树脂玻璃布、飞机点火密封剂、层压树脂制品、纸张及织物整理剂等有机硅树脂产品。

二次世界大战结束后，有机硅产品在军工生产中的成功应用引起了人们对有机硅的极大兴趣。于是，主要工业国家均致力于有机硅的研究与生产。进入 20 世纪 50 年代，德国的瓦克 (Wacker, 1951)、拜耳 (Bayer, 1952) 及戈特斯密特 (Goldschmidt)；日本的信越化学 (1953)、东京芝浦电气 (1953 年并入东芝有机硅公

司，后与 GE 合资)及东丽有机硅公司(1966, 后与 DC 合资, 并以 DC 为主); 法国的罗纳-普朗克 (Rhone-Poulenc) 及有机硅产品工业公司 (SISS, 后并入 R-P); 英国的帝国化学工业公司 (ICI, 现有有机硅部分已转给 R-P) 及米德兰 (Midland, 现已并入 DC) 公司; 美国的联合碳化物公司 (Union Carbide, 1956, 现已转入 Witco 公司) 等, 纷纷建成有机硅生产装置, 各种有机硅树脂产品如雨后春笋般涌现。

自 1965 年以来, 各工业发达国家的有机硅开发研究、工业生产及推广应用已进入全面发展的新阶段。大型流化床 (单台年产 10 万 t 甲基氯硅烷) 的开发、单体生产技术水平的提高、高纯度单体的取得、连续化高效氯硅烷水解缩聚工艺的应用、聚合及配制技术的发展、成型加工技术的进步以及分析控制技术的现代化, 使有机硅树脂产品的生产成本更具竞争力。在聚合产品及应用方面值得一提的有: 紫外线及电子束射线固化的聚硅氧烷, 医用、导电及导热的聚硅氧烷, 光纤涂料及硅氧烷光纤, 活性硅氧烷及其在改性有机材料中的应用等。

在有机硅树脂的研究开发过程中, 美国 Dow-Corning 公司的研究成果最为显著。下面是 Dow-Corning 公司在 20 世纪 80 年代中期前开发的各种新品种, 从中可以看出有机硅树脂工业的发展史。

1942 年 4 月: Corning 玻璃公司与 Dow 化学公司决定合资建立联合机构 Dow-Corning 公司。

1942 年 5 月: 首次出售 DC<sup>#</sup>-4 飞机点火系统的密封脂, 在第二次世界大战中用于高空飞行的飞机。

1942 年 7 月: 首次出售 990A 树脂作电气绝缘的玻璃布涂料, 其性能引起了美国海军的重视。

1943 年 6~9 月: 正式建立 Dow-Corning 公司, 开始建 Midland 厂。

1944 年 11 月~1945 年 9 月: 有机硅层压树脂、Pan Glaze 烘盘防粘涂料、树脂型防护涂料问世。

1948 年: 有机硅涂料用于纸张防粘; 有机硅用于织物整理;

有机硅汽车清漆研究成功。

1956~1957年：改性的 Syl-off 纸张防粘涂料的出现导致了贴墙纸、车挡粘接带等新型压敏胶带产品的问世。DC Z-6018 中间体与天然醇酸（如豆油）配伍以生产易使用的长寿命维修漆，可用于船舶、炼油厂、电视塔以及其他表面的保护。

1961年：开发了可用于酸敏建筑材料的有机硅建筑密封胶。

1964年：医用级有机硅胶粘剂用于装配医用设备。

1973~1975年：开发了第一个低模量、高伸长率的有机硅建筑密封胶 DC-790，用于伸缩达  $\pm 50\%$  的建筑接缝的密封；耐候的有机硅屋顶涂料 DC3-500 用于保护就地发泡的聚氨酯泡沫材料。

1976年：开发了与安全防火有关的阻燃泡沫材料 DC-3-6548，用于封堵建筑物中电线和电缆的过道孔洞；开发了一种透明且坚硬的有机硅玻璃树脂 DC-ARC 耐搔抓涂料，用于保护透明塑料、玻璃、镜片等，以防止在摩擦环境中由于微细擦痕而造成的表面模糊。

1977年：开发了第一个具有生物活性的有机硅抗菌防霉剂 DC-5700，用于纺织品的抗菌防霉处理。

1981年：美国食品和药物管理局批准了两种新的有机硅接触镜片（Silsoft 软镜片和 Silicon 硬镜片）投放市场，这两种有机硅接触镜片均有高透氧性；一种透明坚韧的有机硅保型涂料 DC-1-2577，用于电子线路板，符合 UL94 V-0 级耐燃标准；开发了一种透明且强度高的涂料，用于玻璃织物（硅树脂涂层玻璃布）以用作缆索支撑或空气支撑的屋顶，硅树脂涂层玻璃布目前已在网球场、太阳能暖房和花房上获得应用；开发了一种有机硅界面脱模剂 DCQ2-7119，用于橡胶、塑料的反应注射成型工艺，以高速生产汽车零件。

中国的有机硅技术开发起步于 1952 年。当时，北京化工试验所（沈阳化工研究院前身）重点开发格利雅法合成有机氯硅烷技术，上海有机化学所（中国科学院化学研究所前身）侧重研究硅氧烷的平衡与聚合。1956 年，沈阳化工研究院建成有机硅中间试验

车间，开展了直接法搅拌床合成甲基氯硅烷及格利雅法合成苯基氯硅烷试验，并用于试制耐高温硅树脂。1958年，上海树脂厂建成直接法合成有机氯硅烷生产装置，并生产出硅树脂。20世纪60年代以来，北京化工研究院、沈阳化工研究院（从1967年起两院有机硅部分并入晨光化工研究院）及吉林化学工业公司研究院等主要负责有机硅工业化技术开发。这期间，有机硅研究单位及生产厂家发展较快。现在，从事有机硅基础及应用研究的主要单位有中国科学院化学研究所、山东大学、南京大学、武汉大学及南开大学等，主要生产厂家有星火化工厂、吉林化学工业公司电石厂、北京化工二厂、晨光化工研究院二厂、上海树脂厂及浙江开化合成材料有限公司等。特别是改革开放以来，广东、江苏、浙江等省又涌现出上百个以生产聚合产品或制品为主的有机硅生产厂，而且有些厂的生产规模已达千吨级。

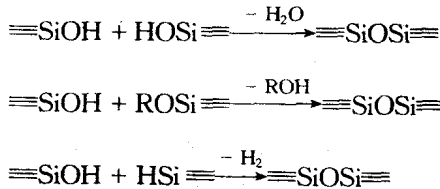
40多年来，中国在有机硅基础研究及新产品开发方面，投入了大量的人力与物力。在新型单体及聚合物开发方面，基本满足了国民经济各部门发展的需要。在氢硅化加成反应及高催化剂、活性硅烷及硅氧烷、聚硅烷及硅碳纤维、生理活性有机硅化合物及其应用、医用材料及其应用、含硅液晶及光致变色材料以及为军工配套的特种硅树脂等，均已取得有效进展或实际应用。在生产方面，同样依靠自己的力量一步一步向前进。甲基氯硅烷生产已由搅拌床技术发展流化床技术，单机年生产能力由百吨级、千吨级发展到万吨级，1999年单机年产2万t硅烷的流化床将投入运营；苯基氯硅烷已掌握流化床生产技术；直接法合成烷氧基硅烷已开展中间试验；单体分馏及纯化技术有突破，已能获得纯度达到99.90%~99.99%（质量分数）的二甲基二氯硅烷；氯硅烷水解缩合制硅氧烷中间体已实现连续化生产，副产的HCl回收用于制MeCl；主要的硅树脂品种及它们的二次加工制品均能生产，质量稳定；有机硅产品的应用范围，已从早期主要为军工、电子、航空航天服务，转向全面为国民经济各部门服务，从而取得了更好的社会效益及经济效益。未来的中国有机硅工业将会发展得更快更好。

## 1.2 有机硅树脂的种类

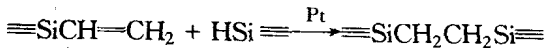
硅树脂有多种分类方法，按主链构成划分，可分为纯硅树脂及改性硅树脂两种，前者为典型的聚硅氧烷结构；根据硅原子上所连接的有机取代基种类又可细分为甲基硅树脂、苯基硅树脂及甲基苯基硅树脂；改性硅树脂则是杂化了热固性等有机树脂的聚硅氧烷，或者是使用其他硅氧烷及碳官能硅烷（硅氧烷）改性的聚硅氧烷。

若按固化反应机理，硅树脂可分缩合型硅树脂、加成型硅树脂、过氧化物型硅树脂 3 种，它们的反应机理如下。

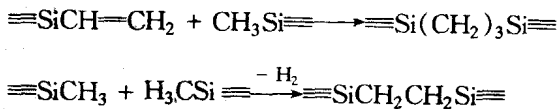
缩合型硅树脂：



加成型硅树脂：



过氧化物型硅树脂：



缩合型硅树脂具有耐热、强度高、粘接性好、成本低等优点，但也存在发泡、官能度控制困难等缺点；可用作涂料、线圈浸渍、层压板、憎水剂、胶粘剂等。加成型硅树脂具有不发泡、形变小、反应易控制等优点，但易催化剂中毒；可用作浸渍漆、层压板等。过氧化物型硅树脂具有无溶剂化、低温固化、贮存期长等优点，但空气会阻碍树脂的固化；可用作浸渍漆、胶粘剂、层压板等。其中，缩合型硅树脂使用量最大，后两种或因成本过高或因使用不便，发展缓慢。

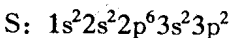
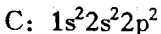
若按固化条件硅树脂可分为加热固化型、常温干燥型、常温固化型、紫外线固化型硅树脂等。加热固化型硅树脂具有粘接性及电气性能好的优点，可用作涂料、层压板、胶粘剂、套管、线圈漆等；但加热固化设备投资较大，在电子行业中应用受到限制。常温干燥型硅树脂不需要加热设备，可用作电子元器件及设备用涂料，但固化不完全。常温固化型硅树脂具有不需要加热设备、投资省的优点，可作电子元器件用涂料，但需严格密封保管。紫外线固化型硅树脂具有固化速度特快、不需溶剂等优点，可用作电子元器件及精密仪器封装，但粘接性差。

若按产品形态硅树脂可分为溶剂型、无溶剂型、水基型、乳液型硅树脂等。溶剂型硅树脂具有作业性、浸渍性好等优点，但存在发泡、污染环境、易燃等缺点，可用作涂料与浸渍漆。无溶剂型硅树脂具有不发泡、不污染环境等优点，但粘度高，可用作线圈浸渍壳体成型材料。水基型硅树脂具有使用安全的优点，但耐水性差，可用作涂料、憎水剂等。乳液型硅树脂具有使用安全的优点，但耐水性、耐热性差，可用作涂料、憎水剂等。

### 1.3 硅及硅键的特性

#### 1.3.1 硅的原子结构

硅与碳虽然位于周期表的同一主族内，具有相似的化学性质，但硅在第三周期，碳在第二周期，故又存在着一定的差别。









碳和硅元素性质的比较见表 1-1。

表 1-1 碳和硅元素性质的比较

项 目	C	Si
原子半径/nm	91.4	117.6
第一电离能/(kJ/mol)	109.0	791.0
电负性	2.5	1.8
金属性	非金属	准金属

续表

项 目		C	Si
价键	原子价键	4	4
	配位键	4	6
键型	单键		
	双键		
	三键		
生成烷烃类		$C_nH_{2n+2}$ $n$ 可以大于 1000	$Si_nH_{2n+2}$ $n \leq 6$
与低电负性元素结合的键能 (如 H、C)		C—H 414kJ/mol C—C 347kJ/mol	Si—H 303.8kJ/mol Si—C 296.0kJ/mol 其键能比 C 和同类 元素结合的键能要低
与高电负性元素结合的键能 (如 O、Cl)		C—O 351kJ/mol C—Cl 331kJ/mol	Si—O 422.5kJ/mol Si—Cl 368.2kJ/mol 其键能比 C 和同类 元素结合的键能高

对硅和碳元素的电子层结构进行比较可以看到，硅和碳虽然具有相同的价电子，但硅原子价电子位于离原子核较远的电子层内，并且硅原子的外电子层还有 3d 空轨道。这样硅原子就具有使用未填充的 3d 轨道的能力和倾向。所以硅化合物中除了四价硅的四面体外，还可以生成  $sp^3d$  (三角双锥、四方锥) 和  $sp^3d^2$  (八面体) 的杂化轨道，因而有可能生成 5 价甚至 6 价的配位化合物。

### 1.3.2 硅的电负性

与碳原子相比，硅原子具有较小的电负性，而原子的电负性是指原子在分子中吸引电子的能力，也就是原子的电负性越大，吸引共享电子的能力越强。表 1-2 列举了 Pauling 提出的某些常见元素的电负性。



表 1-2 某些常见元素的电负性

元素名称	F	O	Cl	N	Br	I	C	S	P	H	Si	Li
电负性 (X)	4.0	3.5	3.0	2.8	2.4	2.5	2.5	2.5	2.1	2.1	1.8	1.0

由于 Si 的电负性较小, 构成共价键时, 仍具有一定的离子化成分, 共享电子对偏向电负性比 Si 大的元素一边, 而取  $\text{Si}^{\delta+}-\text{Y}^{\delta-}$  的极化形式。这是许多有机硅化合物既可进行自由基型反应, 又可进行离子型反应的原因。

### 1.3.3 硅键的键能和离子性

化学键的性质取决于原子的电负性。当电负性相差很大的两种原子结合时, 主要形成离子键, 如 NaCl; 而当电负性差别很小的两种原子结合时, 主要形成共价键, 如  $\text{CS}_2$ 。两元素电负性差值越大, 键的电离度越大, 即极性越强。有机硅化合物中的大多数化学键, 兼具共价键与离子键的特性。表 1-3、表 1-4 列举了某些硅键和碳键键能、离子化键能的比较。

表 1-3 硅键与碳键的键能/(kJ/mol)

键 \ 元素	C	Si	H	O
	硅键	334.7~242.7	188.3	303.8
碳键	344.4	334.7~242.7	413.3	344.4
键 \ 元素	F	Cl	Br	I
	硅键	560.6	368.2	295.8
碳键	426.6	327.6	278.6	218.0

表 1-4 硅键离子性及离子化键能

项 目	Si-F	Si-O	Si-Cl	Si-N	Si-Br	Si-C	Si-S	Si-I	Si-H
离子性/%	70	50	30	30	22	12	12	8	2
离子化键能/(kJ/mol)	993.3	1014.2	796.2	—	748.9	932.6	806.2	700.4	1045.2

由表 1-3 可见, Si-H 及 Si-C 键能均小于相应的 C-H 及 C-C 键, 这是硅原子半径较大所致。至于 Si-Si 键比 C-C 键弱, 则是同族元素中共价键结合力随相对原子质量增加而减弱之故。还