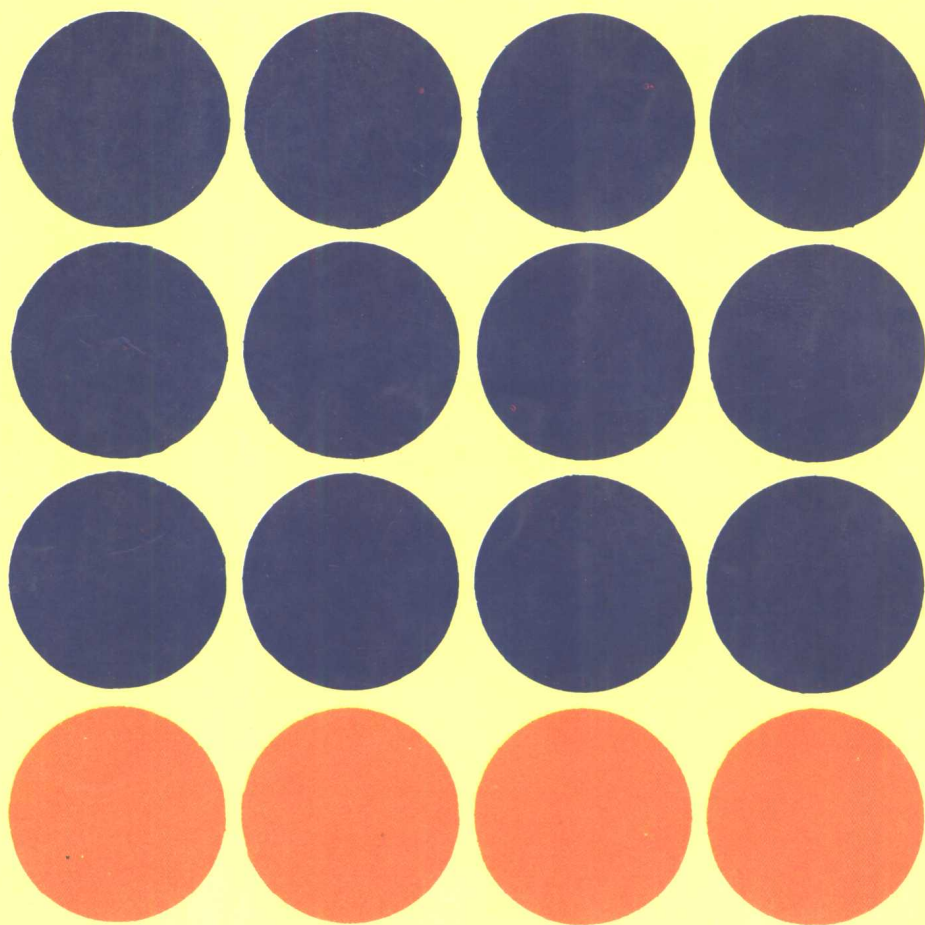


高分子科学丛书

有机硅高分子化学

李光亮 编著



科学出版社

内 容 简 介

本书着重介绍近十多年来发展较快的、具有重要应用价值和开发前景的聚有机硅氧烷、聚硅烷及其共聚物的合成方法、主要性能和用途。

本书着重介绍基础研究及有应用前景的工作,也介绍作者及该领域内我国科研、开发人员的科研成果。

本书可供从事化学、化工、材料、精细化学品、生物医用产品、军工、高新技术领域内的科研、开发及生产人员。

图书在版编目(CIP)数据

有机硅高分子化学/李光亮编著. —北京: 科学出版社, 1998. 3

(高分子科学丛书/冯新德主编)

ISBN 7-03-005950-6

I. 有… II. 李… III. 含硅高聚物-高分子化学 IV. 06 34. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 03526 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1998 年 3 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1998 年 3 月第一次印刷 印张: 18 1/2

印数: 1—1400

字数: 405 000

定价: 35.00 元

《高分子科学丛书》编委会

主 编

冯新德

副主编

黄葆同 林尚安

编 委

于同隐 丘坤元 江 明 何炳林

杨士林 沈之荃 沈家骢 钱人元

钱宝钧 徐 僖 黄维垣

序 言

这本书将叙述聚有机硅氧烷、聚硅烷及其共聚物的合成方法、主要性能和用途。近十多年来这个领域有很大的发展，文献甚多。作者拟将收集到的文献作成较为详细的摘要，说明其研究目的、合成方法及所得结果，并按一定的体系编排起来，注明其出处，以便读者对这门分支学科有个概括的了解，对与它有关的具体问题可能找到一个进一步研究的线索。

本书侧重介绍基础研究及有应用前景的工作。所引文章大部分来自国内外主要期刊论文，对专利文献只摘录与单体合成及聚合有关者，对产品配方的专利因涉及因素较多，难于讨论故未采用。还有极少数论文载于国外难于找到的期刊，本书未能摘录。本书摘录文献截至《化学文摘》所载 1995 年底为止。

国内近年出版的有机硅方面的书籍有：晨光化工研究院编著的《有机硅单体及聚合物》(1986)，山东大学杜作栋等编著的《有机硅化学》(1990)。这两本书的内容侧重与本书不同，编排也不一样，国外 90 年代出版的这方面的书尚未看到。

本书是一本专业书籍，为了节省篇幅、便于印刷和阅读，在正文中大量使用简略符号代替文字表示科技术语以及结构式。这些符号在文献中已经普遍使用。只有少数几个是由作者根据需要提出来的。在本书序言之后附有简略符号对照表请随时查阅。

本书非原始文献，为了节省篇幅和人力，对所引用文献的作者只注明该文的主要负责人或其通讯联系人，对其他共同工作者不再一一列举，希作者见谅。

中国科学院化学研究所自 50 年代成立以来即有部分室组从事有机硅高分子的研究和开发工作，历经沧桑而始终不渝，在基础、军工和民用等方面都作了众多的工作。本书择其要者在各章中介绍其收获，并以本书出版为之纪念。

本书出版得到中国科学院化学研究所科技处，谢择民、李平、黄英及王天用、林仕川等同志的大力支持和协助，在此深表谢忱。

李光亮

于中国科学院化学研究所

1996 年 12 月

符号略语表

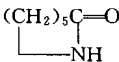
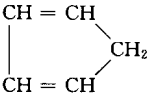
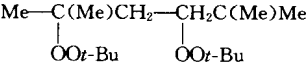
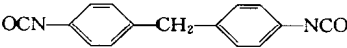
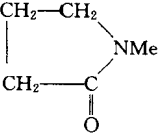
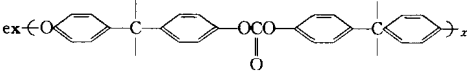
有机硅化合物

	$C'_2 = CH_2CH_2$		$C'_n = (CH_2)_n$			
	$\begin{array}{c} \\ Si = SiMe_2 > SiCl_2 = Me_2SiCl_2 \\ \end{array}$		$\begin{array}{c} \\ HSiCl = Me_2SiHCl \\ \end{array}$			
略语符号	中文名称	英文名称	结构式			
ATPS	双胺丙基聚二甲基硅氧烷	bis-aminopropylpolydimethylsiloxane	$H_2N(CH_2)_3 \begin{array}{c} \\ (SiO)_n \\ \end{array} Si(CH_2)_3NH_2$			
D ₃	六甲基环三硅氧烷	hexamethylcyclotriethyl siloxane	I			
D ₄	八甲基环四硅氧烷	octamethylcyclotetrasiloxane	II			
D ₄ ^{Ph}	八苯基环四硅氧烷	octaphenylcyclotetrasiloxane	III			
D ₃ ^{Ph}	三甲基三苯基环四硅氧烷	triphenyltrimethylcyclotrisiloxane	IV			
D ₄ ^H	四甲基四氢环四硅氧烷	tetramethyltetrahydrocyclotetrasiloxane	V			
D ₃ ^F	三(三氟丙基)三甲基环三硅氧烷	tris-(trifluoropropyl)trimethylcyclotrisiloxane	VI			
	$\begin{array}{c} Me \\ \\ (SiO)_3 \\ \\ Me \end{array}$	$\begin{array}{c} Me \\ \\ (SiO)_4 \\ \\ Me \end{array}$	$\begin{array}{c} Ph \\ \\ (SiO)_4 \\ \\ Ph \end{array}$	$\begin{array}{c} Ph \\ \\ (SiO)_3 \\ \\ Me \end{array}$	$\begin{array}{c} Me \\ \\ (SiO)_4 \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2CH_2CF_3 \\ \\ (SiO)_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$
	I	II	III	IV	V	VI
MM	六甲基二硅氧烷	hexamethyldisiloxane	$Me_3SiOSiMe_3$			
MDM	八甲基三硅氧烷	octamethyltrisiloxane	$Me_3SiOSiOSiMe_3$			
PDMS	聚二甲基硅氧烷	polydimethylsiloxane	$\leftarrow SiMe_2O \rightarrow_n$			
PDPS	聚二苯基硅氧烷	polydiphenylsiloxane	$\leftarrow SiPh_2O \rightarrow_n$			
PMPS	聚甲基苯基硅氧烷	polymethylphenylsiloxane	$\leftarrow SiMePhO \rightarrow_n$			
PMHS	聚甲基氢硅氧烷	polymethylhydrosiloxane	$\leftarrow SiMeHO \rightarrow_n$			
PDMDPS	聚二甲基二苯基硅氧烷	polydimethyldiphenylsiloxane	$\leftarrow SiMe_2Ph_2O \rightarrow_n$			

试剂 溶剂 基团 化合物 聚合物

略语符号	中文名称	英文名称	结构式
AIBN	偶氮二异丁腈	azoisobutylnitrile	$\begin{array}{c} NCC(Me)N \equiv NC(Me)CN \\ \quad \quad \quad \\ i-Bu \quad \quad i-Bu \end{array}$
All	丙烯基	allyl	$CH_2=CH-CH_2-$
BD	丁二烯	butadien	$CH_2=CH-CH=CH_2$
BP	过氧化苯甲酰	benzoyl peroxide	$C_6H_5COOOOC_6H_5$

续表

略语符号	中文名称	英文名称	结构式
CL	己内酰胺	caprolactam	
Cp	环戊二烯	cyclopentadien	
DBPH	二叔丁基过氧化己烷	dit-butylperoxyhexane	
DBTL	二丁基二月桂酸锡	dibutyltindilaurate	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OOC}\text{C}_{11}\text{H}_{23})_2$
DCP	二苄基过氧化物	dicumyl peroxide	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Me}_2)\text{OOC}(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_5$
DEF	二甲基甲酰胺	dimethylformamide	HCONEt
DCBP	二氯过氧化苯甲酰	2,4-dichlorobenzoyl peroxide	$\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOOCC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$
DGLD	二甲氧基乙醚	diglyme	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{—CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
DMA	二甲基乙酰胺	dimethylacetamide	$\text{CH}_3\text{CONMe}_2$
DMF	二甲基甲酰胺	dimethylformamide	HCONMe_2
DMI	4,4'-二异腈酸酯甲烷	methylene-4,4'diphylisocyanate	
DMSO	二甲基硫醚	dimethylsulfoxide	Me_2SO_2
DPS	二苯基硫	diphenylsulfide	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}_6\text{H}_5$
DTBP	二叔丁基过氧化物	ditertiarybutylperoxide	$t\text{-BuOO}t\text{-Bu}$
Eth	乙醚	Ether	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$
Hex	己烷	hexane	C_6H_{14}
HMPA	六甲基磷酰胺	hexamethylphosphoamide	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$
LAH	氢化锂铝	lithiumaluminiumhydride	LiAlH_4
Kar's	卡尔斯特催化剂	karstedt catalyst	参看 4.1.1.A3
MEK	甲基乙基酮	methylethylketone	MeCOEt
MIBK	甲基异丁基酮	methylisobutylketone	MeCO-iso-Bu
MMA	甲基丙烯酸甲酯	methylmethacrylate	$\text{CH}_2=\text{CCOOMe}$ Me
NMP	甲基吡咯酮	N-methylpyrrolidone	
PA	聚酰胺	polyamide	$\text{ex}\text{—}[\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{CO}]_y\text{—}$
PC	聚碳酸酯	polycarbonate	
PEO	聚环氧乙烷	polyethylenoxide	$\text{ex}\text{—}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x\text{—}$
PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯	polymethymethacrylate	$\text{ex}\text{—}[\text{CH}_2\text{—C}(\text{Me})\text{COOMe}]_x\text{—}$

续表

略语符号	中文名称	英文名称	结构式
PI	聚酰亚胺	polyimide	
PSi	聚硅烷	polysilane	
PU	聚异氰酸酯	polyurethane	$\text{ex}-(\text{O}(\text{CH}_2)_x\text{OCONH}(\text{CH}_2)_n\text{NHCO})_x$
PS	聚苯乙烯	polystyren	
PSF	聚芳砜	polysulfone	
(Pt)	铂催化剂	platinumcatalyst	以 Pt 为中心原子的配合物
Py	吡啶	pyridine	
(Rh)	铑催化剂	rhodium catalyst	以 Rh 为中心原子的配合物
Rf	全氟烷基	perfluoroalkyl	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$
Spei's	斯拜尔催化剂	speier's catalyst	参看 4.1.1. A2
St	苯乙烯	styren	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$
TrOH	三氟甲基磺酸	trifluorosulfonic acid	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$
TMED	四甲基乙二胺	tetremethylethylenediamine	$\text{Me}_2\text{NCH}_2-\text{CH}_2\text{NMe}_2$
Tol.	甲苯	toluene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
Vi	乙烯基	vinyl	$\text{CH}_2=\text{CH}-$

试验方法, 常数及其他

缩写符号	中文名称	英文名称
c	环	cyclo
co	共聚	copolymer with
c. s.	压缩变形	compression set
d	天	days
D	扩散系数	coefficient of diffusion
D. P.	聚合度	degree of polymerization
DSC	差示扫描量热法	Differential Scanning Calorimetry
E	弹性模量	modulus of elasticity
E_{100}	100%拉伸模量	modulus of 100% elongation
E_a	活化能	energy of activation
E_l	断裂伸长	elongation at break
GLC	气液色谱	Gas liquid chromatography
GPC	凝胶渗透色谱	Gel permeation chromatography
h	小时	hour

缩写符号	中文名称	英文名称
ΔH	热焓改变值	change of enthalpy
HTV	高温硫化	high temperature vulcanization
I	冲击强度	impact strength
k	反应速度常数	constant of reaction rate
K	平衡常数	constant of equilibrium
M	结构单元的分子量	molecular weight of structure unit
M_n	数均分子量	number average molecular weight
M_w	重均分子量	weight average molecular weight
M_c	网络交联间分子量	molecular weight of network chain
$^1\text{H-NMR}$	核磁共振氢谱	hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopy
$^{13}\text{C-NMR}$	核磁共振 ^{13}C 谱	carbon 13 nuclear magnetic resonance spectroscopy
$^{29}\text{Si-NMR}$	核磁共振 ^{29}Si 谱	silicon 29 nuclear magnetic resonance spectroscopy
P	渗透系数	coefficient of permeation
phr	每 100g 生胶中含有	per hundred rubber
RTV	室温硫化	room temperature vulcanization
S	电导	electrical conductance
ΔS	熵变值	change of entropy
SEM	扫描电镜	scanning electron microscopy
TEM	透射电镜	transmission electron microscopy
T_g	玻璃化温度	temperature of glass transition
T_c	结晶温度	temperature of crystallization
T_m	熔化温度	temperature of melting
T_n	向列态转变温度	temperature of nematic phase transition
T_s	近晶态转变温度	temperature of smectic phase transition
T_i	各向同性态转变温度	temperature of isotropic phase transition
TG	量热分析法	thermal gravimetry
T. S.	拉伸强度	tensile strength
Te. S.	撕裂强度	tear strength
UV	紫外光谱法	ultraviolet spectroscopy
α	选择系数	coefficient of selection
σ	离子导电系数	ionic conductivity
$\lambda_{\max}$	紫外吸收极大值	maximum of ultraviolet absorption
ϕ	体积分数	volume fraction
δ	核磁共振位移	shift of nuclear magnetic resonance

目 录

序言

符号略语表	xiii
-------------	------

第一章 绪论	1
--------------	---

1.1 有机硅高分子的用途	1
---------------------	---

1.2 硅原子及含硅化学键	2
---------------------	---

1.2.1 硅原子和碳原子的比较	2
------------------------	---

1.2.2 含硅化学键	2
-------------------	---

1.3 硅氧链	3
---------------	---

1.3.1 特点	3
----------------	---

1.3.2 端基	4
----------------	---

1.3.3 侧基	4
----------------	---

1.3.4 分子量及其分布	4
---------------------	---

1.4 硅氧烷环	5
----------------	---

1.5 各种类型的聚硅氧烷	5
---------------------	---

第二章 单体合成	8
----------------	---

2.1 含氯单体	8
----------------	---

2.1.1 甲基氯硅烷	8
-------------------	---

2.1.2 苯基氯硅烷	9
-------------------	---

2.1.3 甲基苯基氯硅烷	9
---------------------	---

2.1.4 甲基烷基二氯硅烷	9
----------------------	---

2.1.5 三甲基氯硅烷	9
--------------------	---

2.1.6 对(双氯二甲硅基)苯	10
------------------------	----

2.2 含氢单体	10
----------------	----

2.2.1 甲基氢二氯硅烷	10
---------------------	----

2.2.2 二甲基氢氯硅烷	10
---------------------	----

2.2.3 四甲基二氢硅氧烷	11
----------------------	----

2.2.4 四-(二甲氢硅氧基)硅烷	11
--------------------------	----

2.2.5 四甲基二氢硅氮烷	11
----------------------	----

2.2.6 三甲氧基硅烷	12
--------------------	----

2.2.7 三乙氧基硅烷	12
--------------------	----

2.2.8 其他含氢单体	13
--------------------	----

2.3 含烷氧基单体	13
------------------	----

2.3.1 醇解法	13
-----------------	----

2.3.2 有机金属法	14
-------------------	----

2.3.3 酯交换法	14
------------------	----

2.3.4 含烷氧基的格氏试剂	14
-----------------------	----

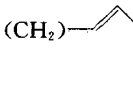
2.4 含 OH 单体	14
-------------------	----

2.4.1 一元硅醇	15
2.4.2 二元硅醇	15
2.4.3 三元硅醇	15
2.4.4 双(1,4-羟二甲基硅)苯	15
2.4.5 含 $-(\text{SiO})_3\text{H}$ 之单体	16
2.5 含乙烯基单体	16
2.5.1 甲基乙烯基二氯硅烷	16
2.5.2 四甲基二乙烯基二硅氧烷	17
2.5.3 甲基 α -烯己基二氯硅烷	17
2.5.4 1-乙烯基 8-氯八甲基四硅氧烷	17
2.5.5 (对乙烯基苯基) 二甲基氯硅烷	17
2.5.6 三甲硅基乙烯和三甲基硅丙炔	18
2.6 含胺基单体	18
2.6.1 六甲基二硅氮烷	18
2.6.2 二甲基(2,2-二甲胺基)硅烷	18
2.6.3 六甲基环三硅氮烷	18
2.6.4 六甲基环二硅氮烷	18
2.7 环硅氧烷	19
2.7.1 八甲基环四硅氧烷 D_4	19
2.7.2 六甲基环三硅氧烷 D_3	19
2.7.3 六烷基环三硅氧烷 D_3^{R}	19
2.7.4 六苯基环三硅氧烷 D_3^{P}	19
2.7.5 三甲基三苯基环三硅氧烷 D_3^{PP}	19
2.7.6 四甲基环四硅氧烷 D_4^{H}	20
2.7.7 甲基乙烯基环硅氧烷 D_3^{V} D_4^{V}	20
2.7.8 甲基三氟丙基环硅氧烷 D_3^{F}	20
2.7.9 甲基 β -腈乙基环硅氧烷 D_4^{CN}	20
2.7.10 含官能侧基的环硅氧烷 D_4^{R}	20
2.7.11 环(二甲硅氧-共甲氢硅氧)烷 $[\text{D}_x\text{D}_y^{\text{H}}]_{x,y=1\sim 4}$	21
参考文献	21
第三章 硅烷偶联剂	23
3.1 乙烯基三乙氧基硅烷 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OEt})_3$	23
3.1.1 热缩法	23
3.1.2 加成法	23
3.2 胺丙基三乙氧基硅烷 $\text{H}_2\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$	23
3.2.1 液氨化法	23
3.2.2 丙烯胺加成法	24
3.3 环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷 $\text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$	24



3.4 甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 $\text{CH}_2=\text{CCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$	25
3.5 硫丙基三甲氧基硅烷 $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$	25
3.6 六甲氧基硫桥二硅烷 $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_x(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$	25
3.7 苯胺甲基三甲氧基硅烷 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$	26
参考文献	26
第四章 单体的几个重要反应	27
4.1 硅氢加成反应	27
4.1.1 反应机理	27
4.1.2 催化剂结构的影响	31
4.1.3 反应物的结构	32
4.1.4 副反应	33
4.2 硅醇缩合反应	35
4.2.1 与 SiOAc 的缩合	35
4.2.2 与 SiCl 的缩合	36
4.2.3 与 SiOR 的缩合	37
4.2.4 与 SiOH 自缩	39
4.3 有机锂的反应	40
4.3.1 作为 D_3 开环聚合的引发剂	40
4.3.2 在有机硅化学中的应用	42
参考文献	42
第五章 聚合反应	44
5.1 开环聚合	44
5.1.1 环体与高分子线体平衡与浓度的关系	45
5.1.2 环体与高分子线体平衡与结构的关系	46
5.2 阴离子聚合	46
5.2.1 催化剂	46
5.2.2 环体结构	47
5.2.3 阻滞和促进	47
5.2.4 反应机理	48
5.2.5 调剂反应	50
5.2.6 非平衡聚合	51
5.2.7 开环共聚	56
5.2.8 含官能侧基环体的聚合	59
5.3 阳离子开环聚合	60
5.3.1 聚合应用举例	60
5.3.2 硫酸催化聚合	61
5.3.3 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 催化聚合	61
5.3.4 有利于 D_5 生成的重排	62
5.4 缩合聚合	62
5.4.1 水解缩聚	62

5.4.2 SiOH 自缩	63
5.4.3 SiOH 与 SiOR 缩聚	65
5.4.4 SiOH 与 SiNMe ₂ 的缩聚	68
5.5 乳液聚合	68
5.5.1 阳离子乳液聚合	68
5.5.2 阴离子乳液聚合	70
5.5.3 开环共聚	70
5.5.4 HOD _n H 在乳液中的缩聚	71
5.5.5 非离子乳化剂的作用	71
5.5.6 酸、碱在阴离子、阳离子乳液中的分布	73
5.5.7 乳液粒子在聚合中形态的变化	73
5.5.8 一些乳化技术	74
5.5.9 乳液的交联和增强	75
5.6 辐射聚合	76
5.6.1 阳离子型聚合	76
5.6.2 辐射引发和化学引发	76
5.7 硅上乙烯基和乙炔基的聚合	76
5.7.1 阴离子聚合	77
5.7.2 自由基聚合	78
5.7.3 硅乙炔基的聚合	80
参考文献	81
第六章 含端、侧官能基的中聚硅氧烷	84
6.1 硅官能中聚体的合成	84
6.1.1 α,ω-二氯聚二甲基硅氧烷 $\text{Cl}(\text{SiO})_n\text{SiCl}$	84
6.1.2 羟端中聚硅氧烷 $\text{HO}(\text{SiO})_n\text{SiOH}$	85
6.1.3 H 端中聚硅氧烷 $\text{H}(\text{SiO})_n\text{SiH}$	85
6.1.4 单 H-中聚二甲基硅氧烷 $\text{H}(\text{SiO})_n\text{SiBu}$	86
6.1.5 α,ω-双(N,N'-二甲胺基)聚硅氧烷 $\text{Me}_2\text{N}(\text{SiO})_n\text{SiNMe}_2$	86
6.1.6 端甲氧基聚硅氧烷 $\text{MeSi}(\text{OMe})_2\text{O}(\text{SiO})_n\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Me}$	87
6.1.7 同时含有两个不同硅官能基的中聚体	87
6.1.8 侧 H 中聚硅氧烷 $[(\text{—SiO—})_n \text{ 及 } (\text{—SiO—})_m(\text{SiO—})_n]$	87
6.2 碳官能中聚硅氧烷	88
6.2.1 乙烯端聚硅氧烷	88
6.2.2 烯丙端基中聚硅氧烷	89

6.2.3	羟烷端基中聚硅氧烷	89
6.2.4	酚端基中聚硅氧烷	90
6.2.5	胺烷端基中聚硅氧烷	90
6.2.6	胺芳端基中聚硅氧烷	91
6.2.7	二胺芳端基中聚硅氧烷	93
6.2.8	吡啶端基中聚硅氧烷	94
6.2.9	环氧端基中聚硅氧烷	94
6.2.10	吡嗪端基中聚硅氧烷	94
6.2.11	羧端基中聚硅氧烷	94
6.2.12	甲基丙烯酰氧端基中聚硅氧烷	95
6.2.13	酸酐端基中聚硅氧烷	95
6.2.14	马来酰亚胺端基中聚硅氧烷	96
6.2.15	苄氯端基中聚硅氧烷	96
6.2.16	内酰胺端基中聚硅氧烷	96
6.3	含两种不同官能端基的中聚硅氧烷	97
6.3.1	含端 H 及端 X 的中聚体	97
6.3.2	含端 Vi 及端 X 的中聚体	98
6.3.3	含其它两种不同端基的中聚体	98
6.4	含侧官能基的中聚硅氧烷	99
6.4.1	含侧 SiH 基的	99
6.4.2	含侧 SiVi 基的	99
6.4.3	含 CN 及 NH ₂ 侧基的	99
6.4.4	含—COOH 侧基的	100
6.4.5	含  侧基的	100
6.4.6	含 CH ₃ CH=CH 侧基的	100
6.4.7	含丙烯代 Norbonene 侧基	100
参考文献		101
第七章	三官能硅烷的缩聚	103
7.1	梯形聚合物	103
7.1.1	侧苯基梯形聚硅氧烷	103
7.1.2	侧甲基梯形聚合物	105
7.1.3	侧氢梯形聚合物	106
7.1.4	含光敏侧基的梯形聚硅氧烷	108
7.2	聚芳撑倍半硅氧烷	108
7.2.1	合成	108
7.2.2	结构表征	109
7.3	有核心的分支聚合物	110
7.3.1	硅核心	110
7.3.2	苯核心	110
7.3.3	核心上有三个不同支链	110

7.3.4 以 SiO_2 为核心的 PDMS 的分支聚合物	111
7.3.5 以笼型硅氧烷为核心的分支聚合物	112
7.4 树枝形聚合物	112
7.4.1 SiH 外层型	113
7.4.2 SiNEt_2 外层型	113
7.4.3 自己加成型	114
7.5 含笼形硅氧烷的聚合物	114
7.5.1 串笼式聚合物	114
7.5.2 悬笼式聚合物	115
7.5.3 笼-笼连接式	116
7.5.4 笼穴式	117
7.6 硅树脂	117
7.6.1 甲基树脂	117
7.6.2 甲基苯基树脂	118
7.6.3 微粒小球	119
参考文献	120
第八章 交联反应	122
8.1 缩合交联	122
8.1.1 单包胶	123
8.1.2 双包胶	124
8.2 过氧化物交联	127
8.2.1 过氧化物	127
8.2.2 交联反应	128
8.2.3 生胶结构的影响	131
8.2.4 硫化工艺	131
8.2.5 硫化助剂	132
8.2.6 烯、炔交联	132
8.3 加成交联	133
8.3.1 乙烯基生胶	134
8.3.2 硅氢交联剂	134
8.3.3 交联催化剂	135
8.3.4 阻滞剂	135
8.3.5 液体硅橡胶	136
8.3.6 交联动力学	137
8.4 辐射交联	139
8.4.1 辐射交联的自由基性质	139
8.4.2 D^{π} 强化交联的效应	139
8.4.3 与化学交联法对比	141
8.4.4 辐射交联的参数	141
8.4.5 辐射硫化制备高强胶	142
8.5 光交联	142
8.5.1 特点	142

8.5.2 借引入光敏基团交联	143
8.5.3 借光引发剂交联	144
参考文献	145
第九章 硅橡胶及其增强和热稳定性	147
9.1 生胶	147
9.2 填料	148
9.2.1 填料的制备	148
9.2.2 SiO ₂ 的性质	149
9.3 增强作用	151
9.3.1 颗粒大小	151
9.3.2 聚结体的结构	152
9.3.3 界面作用	152
9.3.4 硅氧链	152
9.4 稳定性	153
9.4.1 热稳定性	153
9.4.2 热氧化稳定性	156
9.4.3 填料的影响	158
9.4.4 水解稳定性	160
9.4.5 在高真空、辐射、气候等条件下的稳定性	161
9.4.6 硅橡胶的高温使用寿命	162
参考文献	163
第十章 几种特殊的含硅高分子	165
10.1 含氟聚硅氧烷	165
10.1.1 氟硅橡胶	165
10.1.2 表面活性剂	167
10.1.3 官能末端 R _f 侧基的硅氧烷	167
10.1.4 作共聚物组分	168
10.1.5 有其他结构	168
10.1.6 含抗癌药物	169
10.2 含苯撑链节的聚硅氧烷	169
10.2.1 嵌段共聚	170
10.2.2 交替共聚	170
10.2.3 共聚中之重排	171
10.2.4 各种硅烷的比较	171
10.2.5 交替共聚物之热稳定性	172
10.3 含硅胺基团的聚硅氧烷	172
10.3.1 共聚物的制备	173
10.3.2 四苯硅氮胶对热及水解的稳定性	173
10.3.3 提高硅橡胶的热稳定性	174
10.3.4 用于使室温硫化胶交联	175
10.4 聚二烷基及聚二芳基硅氧烷	176

10.4.1	聚二烷基硅氧烷	176
10.4.2	聚二苯基硅氧烷	178
10.4.3	聚二芳基硅氧烷	178
参考文献		180
第十一章 含功能侧基的梳形聚硅氧烷		182
11.1	含液晶基团	183
11.1.1	绪言	183
11.1.2	含芳醚芳酯侧基的液晶	184
11.1.3	含稠环侧基的 PMHS	186
11.1.4	含螯合金属的梳形聚硅氧烷	187
11.1.5	主链有刚性基团的液晶	188
11.1.6	介晶基团在主链的液晶	189
11.1.7	介晶基团在环侧的液晶	190
11.2	高分子固体聚电解质	191
11.2.1	绪言	191
11.2.2	含 CN 侧基的复合物	192
11.2.3	含聚氧乙烷侧基的复合物	192
11.2.4	含酯侧基的复合物	193
11.2.5	含 $-\text{COOLi}$ 侧基的复合物	193
11.2.6	含 $-\text{SO}_3\text{Li}(\text{Na})$ 侧基的复合物	194
11.2.7	含碳酸酯侧基的复合物	195
11.2.8	含介晶基团侧基的复合物	196
11.2.9	室温硅橡胶的复合物	197
11.2.10	含 PEO 侧基的梯形硅氧烷的复合物	197
11.3	分离膜	198
11.3.1	聚硅氧链上侧基的改变	198
11.3.2	含侧基聚硅氧烷网络	199
11.3.3	引入含氟侧基	200
11.3.4	引入介晶侧基	200
11.4	能光固化的侧基	201
11.4.1	用环氧基团固化	201
11.4.2	用丙烯氧基团固化	201
11.4.3	用冰片烯丙烯醚基团固化	202
11.4.4	用甲基丙烯酰氧基团固化	202
11.4.5	紫外吸收基团	203
参考文献		203
第十二章 聚硅氧烷与有机高分子的结合		204
12.1	绪论	204
12.1.1	结合的目的	204
12.1.2	结合方式	205
12.1.3	影响结合的结构因素	205
12.1.4	相结合的高分子的类型	206

12.2 与聚苯乙烯的结合	206
12.2.1 阴离子共聚	207
12.2.2 阳离子共聚	209
12.2.3 自由基接枝	210
12.2.4 用含 PDMS 的大自由基引发共聚	210
12.2.5 用烯端 PDMS 交联	211
12.2.6 硅氢加成共聚	212
12.2.7 与丁二烯结合	212
12.3 与聚酰胺结合	213
12.3.1 脱水缩聚	213
12.3.2 脱 HCl 缩聚	214
12.3.3 阴离子聚合	216
12.3.4 开环共聚	218
12.3.5 互穿网络	218
12.4 与聚氨酯聚脲结合	219
12.4.1 嵌段共聚	220
12.4.2 接枝共聚	225
12.4.3 互穿网络	225
12.4.4 共聚物的表征	226
12.4.5 共混体系加界面剂	228
12.4.6 光交联	228
12.5 与聚甲基丙烯酸甲酯的结合	230
12.5.1 烯官能聚硅氧烷与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的共聚	230
12.5.2 用 PDMS 的大自由基与 MMA 共聚	230
12.5.3 在 PHMS 上接枝 PMMA	232
12.5.4 含 MMA 端基的 PDMS 与其他烯类单体共聚	232
12.5.5 用引发转移增长剂作嵌段共聚	234
12.6 与聚酰亚胺的结合	235
12.6.1 胺、酐缩聚法	235
12.6.2 胺交换法	237
12.6.3 用酸酐封头的 PDMS 缩聚	238
12.6.4 用被保护的异腈酸酯与酸酐缩聚	238
12.6.5 硅氢加成共聚	239
12.6.6 将 PDMS 引入 PI 侧链	239
12.6.7 与双马来酰亚胺共聚	242
12.6.8 关环时的副反应	243
12.6.9 加 Li 盐提高电导	243
12.6.10 从 Sol 引入 SiO ₂	244
12.7 与芳砜等的结合	244
12.7.1 与聚芳砜的缩聚	244
12.7.2 与聚碳酸酯的结合	247
12.7.3 与聚醚醚酮的结合	248