

有机硅合成功 艺及产品应用

幸松民 王一璐 编著

化学工业出版社



有机硅合成工艺及产品应用

辛松民 王一璐 编著

化 学 工 业 出 版 社
·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

有机硅合成工艺及产品应用/幸松民，王一璐编著。
- 北京：化学工业出版社，2000. 9
ISBN 7-5025-2858-X

I . 有… II . ①幸… ②王… III . ①有机硅化合物-
生产工艺 ②有机硅化合物-化工产品-应用 IV . TQ264.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 21608 号

有机硅合成工艺及产品应用

幸松民 王一璐 编著

责任编辑：侯銮荣

责任校对：马燕珠

封面设计：于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

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

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 53 1/2 字数 1 334 千字

2000 年 9 月第 1 版 2000 年 9 月北京第 1 次印刷

印 数：1—3 000

ISBN 7-5025-2858-X/TQ·1239

定 价：120.00 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

前 言

有机硅是一类品种众多、性能优异和应用广泛的新型化工产品。当前，各类硅烷、硅氧烷中间体以及由它们制得的硅油、硅橡胶、硅树脂（包括它们的二次加工品）等产品，已在电子电气、建筑、汽车、纺织、轻工、化妆品、医疗、食品等行业获得广泛的应用，并发挥了积极的作用。

近 10 多年来，有机硅产品在国内外发展很快，特别是在我国，随着国民经济的快速发展，从事有机硅科研、生产及应用的单位犹如雨后春笋般的发展与壮大。连续多年来，有机硅产品的消费量以每年百分之十几乃至百分之几十的速度向前推进，并且一直保持着强劲的发展势头。配合这个大好形势，人们早已期望编写出版一部实用的有机硅参考书。

1986 年，由晨光化工研究院编写，化学工业出版社出版的《有机硅单体及聚合物》一书，对推动我国有机硅工业的发展起到了积极的作用。出版问世数月，即已销售一空。之后要书者函电不断，近年来，读者呼声更高。考虑到该书内容已嫌陈旧，再版意义不大。经与化学工业出版社商量，决定重新编写一部，并取名为《有机硅合成工艺及产品应用》。

本书是在收集整理了较多、较新的文献资料，并以《有机硅单体及聚合物》及《シリコンハンドブック》等书为主要参考资料，再结合作者从事有机硅研究开发 40 年的经验基础上写成的。因而既保留了《有机硅单体及聚合物》的实用性，又大大强化了其新颖性与系统性。作者力图将国内外有机硅生产技术的发展及产品的应用技术融为一体，注意理论紧密与实际相结合，为此书中附有常见硅烷单体及聚硅氧烷的物理常数或性质，给出了主要产品的生产工艺流程及其相关的参考文献，对从事有机硅研究开发、生产及应用的读者尤为有用。

虽然，作者本着上述主观愿望编写此书，并尽力把书写好。但限于笔者的业务水平和理论知识，书中不妥或疏误之处在所难免，敬希专家及广大读者提出宝贵意见及批评，笔者将十分感激。

在编写本书的过程中，得到晨光化工研究院岳润栋院长、张殿松总工程师、陈其阳副院长及原副总工程师苏家齐，国家有机硅工程技术研究中心瞿晚星、王伟良、邹家禹、蒋健雄等以及院内有关同志的全力支持、帮助及关照，并提出过许多宝贵建议，对此表示热忱谢意。

原化工部科技司杨元一司长，在繁忙政务中曾一再关心并促进本书进展；中国氟硅有机材料工业协会有机硅专业委员会秘书处唐明扬、王玉坤以及一些成员单位或个人，特别是章基凯、贝小来及柳玉堂先生等都给了我们很大的鼓励与支持；此外，蘧建星等还为撰书提供了许多有益的参考资料，魏旭航、张爱霞等协助了制图及打印等工作，在此一并表示衷心的感谢。

辛松民

1999 年 6 月

作 者 简 介

李松民

广东兴宁人。1957年北京大学化学系毕业。教授级高工，享受政府特殊津贴。长期从事有机硅研究。曾任化工部晨光化工研究院副总工程师及中国氟硅有机材料工业协会(硅)秘书长等职。主要科研成果有：搅拌床及流化床直接合成甲基氯硅烷、直接法合成苯基氯硅烷及其催化体系、直接合成烷氧基硅烷、钠缩法合成亚苯基硅单体、硅橡胶及硅树脂等。获得过三项专利，国防科委重大成果三等奖及化工部科技进步二等奖。主编《有机硅单体及聚合物》，参撰《中国化工百科全书》(聚硅氧烷条目)，发表论文10多篇。



内 容 简 介

本书较广泛地介绍了各类硅烷单体、硅氧烷中间体，硅油、硅橡胶、硅树脂及它们的二次加工品，与有机物的共聚产品等的合成工艺、产品性能及应用领域。

全书共 16 章。包括总论，有机卤硅烷、其他硅官能硅烷，碳官能硅烷、功能性有机硅单体、聚硅氧烷中间体、硅油、改性硅油、硅油二次加工品、混炼硅橡胶、液体硅橡胶、改性硅橡胶、硅树脂、改性硅树脂、聚硅烷合成、性能、产品应用及分析方法等。本书将新近国内外有机硅生产技术与产品应用技术融为一体，理论与实际紧密相结合。书中附有常见有机硅单体及聚硅氧烷的物理常数或性质，主要产品的生产工艺流程产品配方及应用并附有相关的参考文献，是一部实用性较强的有机硅专业参考书。

本书主要供从事有机硅研究开发、生产及应用人员阅读，对从事化工新材料及高新技术领域的科研及管理人员，相关院校的教学及应用部门的工作人员也有参考价值。

目 录

第一章 总论	1
1.1 硅与硅键	1
1.1.1 硅和碳的区别	1
1.1.2 硅的电负性、键角及离子键	2
1.1.3 硅键类型及特性	3
1.2 有机硅化合物命名法	7
1.2.1 硅烷及其衍生物	8
1.2.2 甲硅烷基衍生物	9
1.2.3 线型聚合物	10
1.2.4 环状聚合物	11
1.2.5 立体构型聚合物	11
1.2.6 聚硅烷	12
1.2.7 含金属或准金属原子或原子团的有机硅化合物	12
1.2.8 含硅的基团	13
1.3 有机硅工业发展简史	14
1.4 有机硅的生产及市场	17
1.4.1 生产发展动向	17
1.4.2 市场发展动向	19
1.4.3 售价动向	22
参考文献	23
第二章 有机卤硅烷	25
2.1 概述	25
2.2 有机卤硅烷的制法	25
2.2.1 有机金属化合物法	25
2.2.2 加成法	38
2.2.3 缩合法	47
2.2.4 再分配法	55
2.2.5 直接法	62
2.3 有机卤硅烷的分离与纯化	94
2.3.1 甲基氯硅烷的分离与纯化	95
2.3.2 苯基氯硅烷的分离与纯化	102
2.4 有机卤硅烷的性质	104
2.4.1 物理性质	104
2.4.2 化学性质	112
2.4.3 生理性质及毒性	117

2.5 有机卤硅烷的用途	120
2.5.1 制取其他官能性硅烷	120
2.5.2 制取聚硅氧烷	122
2.5.3 其他应用	124
2.5.4 甲基氯硅烷生产中高沸物、低沸物、富余单体及废触体的应用	127
参考文献	128
第三章 硅官能有机硅烷	138
3.1 概述	138
3.2 烷氧基硅烷	138
3.2.1 制法	139
3.2.2 性质	145
3.2.3 用途	147
3.3 有机烷氧基硅烷	149
3.3.1 制法	149
3.3.2 性质	154
3.3.3 用途	156
3.4 有机氢硅烷	157
3.4.1 制法	157
3.4.2 性质	160
3.4.3 用途	165
3.5 有机硅醇及硅醇盐	166
3.5.1 制法	166
3.5.2 性质	167
3.5.3 用途	171
3.6 有机酰氧基硅烷	172
3.6.1 制法	172
3.6.2 性质	175
3.6.3 用途	176
3.7 有机氨基硅烷	177
3.7.1 制法	177
3.7.2 性质	180
3.7.3 用途	181
3.8 有机酰氨基硅烷	182
3.8.1 制法	182
3.8.2 性质	183
3.8.3 用途	184
3.9 有机酮肟基硅烷及有机异丙烯氧基硅烷	185
3.9.1 有机酮肟基硅烷制法	185
3.9.2 有机异丙烯氧基硅烷制法	187
3.9.3 性质	187

3.9.4 用途	188
3.10 有机拟卤基硅烷	189
3.10.1 制法	189
3.10.2 性质	190
3.10.3 用途	192
3.11 甲硅烷基无机酸酯	193
3.11.1 制法	193
3.11.2 性质	194
3.11.3 用途	195
3.12 甲硅烷基碱金属盐	195
3.12.1 制法	195
3.12.2 性质	196
3.12.3 用途	197
参考文献	197
第四章 碳官能有机硅烷	204
4.1 概述	204
4.2 链烯基硅烷	204
4.2.1 制法	204
4.2.2 性质	211
4.2.3 用途	214
4.3 氟烃基硅烷	215
4.3.1 制法	216
4.3.2 性质	218
4.3.3 用途	220
4.4 氯烃基硅烷	222
4.4.1 制法	222
4.4.2 性质	226
4.4.3 用途	229
4.5 溴烃基硅烷	230
4.5.1 制法	230
4.5.2 性质	231
4.5.3 用途	232
4.6 氮烃基硅烷	232
4.6.1 制法	232
4.6.2 性质	234
4.6.3 用途	236
4.7 异氰酸烃基硅烷	236
4.7.1 制法	236
4.7.2 性质	237
4.7.3 用途	238

4.8 羟烃基硅烷	239
4.8.1 制法	239
4.8.2 性质	241
4.8.3 用途	242
4.9 硫烃基硅烷	242
4.9.1 制法	243
4.9.2 性质	244
4.9.3 用途	245
4.10 氨烃基硅烷	246
4.10.1 制法	246
4.10.2 性质	250
4.10.3 用途	253
4.11 环氧烃基硅烷	254
4.11.1 制法	255
4.11.2 性质	256
4.11.3 用途	257
4.12 甲基丙烯酰氧烃基硅烷	259
4.12.1 制法	259
4.12.2 性质	261
4.12.3 用途	262
4.13 叠氮及重氮烃基硅烷	263
4.13.1 制法	264
4.13.2 性质	266
4.13.3 用途	266
4.14 其他碳官能硅烷	268
4.14.1 制法	268
4.14.2 性质	269
4.14.3 用途	270
4.15 硅烷偶联剂	271
4.15.1 硅烷偶联剂的结构特征及偶联机理	271
4.15.2 硅烷偶联剂的主要品种及物理性质	274
4.15.3 选用硅烷偶联剂的一般原则	276
4.15.4 使用方法	278
4.15.5 应用领域	281
参考文献	285
第五章 功能性有机硅化合物	293
5.1 甲硅烷基化试剂	293
5.1.1 主要品种及其物理性质	293
5.1.2 制备方法	296
5.1.3 用途	300

5.2 生物活性有机硅化合物	310
5.2.1 特定结构的有机硅化合物	310
5.2.2 硅取代的生物活性有机物	313
5.2.3 有机硅农药	315
5.3 不稳定的有机硅化合物	318
5.3.1 硅烯	318
5.3.2 硅重键化合物	323
5.3.3 含硅三元环化合物	326
参考文献	327
第六章 有机聚硅氧烷	331
6.1 概述	331
6.2 聚硅氧烷的制备	334
6.2.1 硅官能有机硅烷水解缩合法	334
6.2.2 有机氯硅烷醇解法	341
6.2.3 异官能有机硅烷间的缩合	341
6.2.4 活性硅氧烷	343
6.3 聚硅氧烷的性质	345
6.3.1 物理性质	345
6.3.2 化学性质	350
6.3.3 生物性质	365
6.4 聚硅氧烷的用途	367
6.4.1 制取硅油、硅橡胶及硅树脂的原料	367
6.4.2 改进有机树脂及橡胶的性能	368
6.4.3 化妆品主剂及助剂	368
6.4.4 药物及医疗	368
参考文献	368
第七章 硅油	371
7.1 概述	371
7.2 线型及支链型硅油的制法	372
7.2.1 烃基硅油	373
7.2.2 硅官能硅油	381
7.2.3 支链型硅油	390
7.3 线型及支链型硅油的性质	391
7.3.1 物理性质	391
7.3.2 化学性质	407
7.3.3 生理性质	410
7.4 线型硅油的用途	410
7.4.1 个人保护及化妆用品	410
7.4.2 医疗及食品	411
7.4.3 电绝缘介质	413

7.4.4 交通器械及仪表	414
7.4.5 润滑	415
7.4.6 抛光	417
7.4.7 冷、热载体	419
7.4.8 涂料、橡胶及塑料添加剂	420
7.4.9 表面处理剂	421
7.4.10 扩散泵油	422
7.4.11 粉末处理	423
7.4.12 二次加工产品的原料	424
参考文献	424
第八章 改性硅油	426
8.1 概述	426
8.2 改性硅油的制法	428
8.2.1 聚醚改性硅油	428
8.2.2 氨烃基改性硅油	432
8.2.3 环氧烃基改性硅油	434
8.2.4 羟烃基改性硅油	437
8.2.5 硫烃基改性硅油	439
8.2.6 羧烃基改性硅油	440
8.2.7 甲基丙烯酰氧烃基改性硅油	442
8.2.8 氯烃基改性硅油	443
8.2.9 氟(醚)烃基改性硅油	445
8.2.10 长链烷基硅油	448
8.2.11 其他改性硅油	449
8.3 改性硅油的性质	449
8.3.1 物理性质	450
8.3.2 化学性质	456
8.4 改性硅油的用途	459
8.4.1 聚醚硅油	459
8.4.2 氨烃基硅油	462
8.4.3 环氧烃基硅油	465
8.4.4 羟烃基硅油	466
8.4.5 硫烃基硅油	467
8.4.6 羧烃基硅油	469
8.4.7 甲基丙烯酰氧烃基硅油	469
8.4.8 氯烃基硅油	470
8.4.9 氟烃基硅油	471
8.4.10 长链烷基硅油	472
8.4.11 改性硅油在纺织助剂中的应用	473
参考文献	479

第九章 硅油的二次加工产品	484
9.1 概述	484
9.2 硅脂及硅膏	484
9.2.1 制法	486
9.2.2 性质	491
9.2.3 用途	493
9.3 消泡剂	498
9.3.1 起泡与消泡剂	498
9.3.2 硅油消泡剂的特性与种类	500
9.3.3 硅油消泡剂的制法	504
9.3.4 消泡剂的用途	509
9.4 脱模剂	512
9.4.1 硅氧烷脱模剂的类型	513
9.4.2 脱模剂的制法	515
9.4.3 脱模剂的用途	519
9.5 纸张隔离剂	521
9.5.1 纸张隔离剂的类型	522
9.5.2 隔离纸及隔离剂的评价方法	527
9.5.3 纸张隔离剂的制法	528
9.5.4 纸张隔离剂的用途	532
参考文献	533
第十章 混炼型硅橡胶	536
10.1 概述	536
10.2 生胶的种类及制法	537
10.2.1 生胶的种类	537
10.2.2 生胶的制法	539
10.3 混炼配合	549
10.3.1 混炼胶基本组成	550
10.3.2 混炼及配合技术	564
10.4 硫化成型	566
10.4.1 交联机理	566
10.4.2 反炼	567
10.4.3 成型硫化	567
10.5 混炼胶的主要品种及性能	572
10.5.1 模型硫化用	572
10.5.2 挤出成型用	573
10.5.3 高强度制品用	575
10.5.4 耐疲劳制品用	577
10.5.5 辊筒制品用	578
10.5.6 导电制品用	580

10.5.7 导热制品用 ······	581
10.5.8 阻燃制品用 ······	582
10.5.9 耐高、低温制品用 ······	583
10.5.10 耐油、耐溶剂制品用 ······	586
10.5.11 耐辐照制品用 ······	588
10.5.12 耐水蒸气制品用 ······	588
10.5.13 不需二段硫化制品用 ······	589
10.5.14 自润滑（析油）制品用 ······	590
10.5.15 自黏性制品用 ······	591
10.5.16 热收缩制品用 ······	592
10.5.17 海绵制品用 ······	593
10.6 废硅橡胶的回收再用 ······	593
10.6.1 裂解回收环硅氧烷或硅烷 ······	593
10.6.2 部分解聚制胶料 ······	596
10.6.3 粉碎制硅橡胶微粒 ······	596
10.7 硅橡胶的性质 ······	597
10.7.1 耐热性 ······	598
10.7.2 耐寒性 ······	598
10.7.3 耐候性 ······	599
10.7.4 电气特性 ······	599
10.7.5 压缩永久变形 ······	600
10.7.6 耐油、耐化学试剂性 ······	601
10.7.7 耐辐照性 ······	601
10.7.8 耐水蒸气性 ······	602
10.7.9 透气性 ······	603
10.7.10 热膨胀性、导热系数、比热容及阻燃性 ······	604
10.8 硅橡胶的用途 ······	604
10.8.1 航空及宇航 ······	605
10.8.2 电线电缆 ······	606
10.8.3 电子电器 ······	607
10.8.4 汽车机械 ······	608
10.8.5 医疗卫生 ······	608
10.8.6 其他方面 ······	609
参考文献 ······	609
第十一章 液体型硅橡胶 ······	614
11.1 概述 ······	614
11.2 缩合型液体硅橡胶 ······	614
11.2.1 单组分室温硫化硅橡胶的基本组成、制法及硫化机理 ······	615
11.2.2 双组分室温硫化硅橡胶的基本组成、制法及硫化机理 ······	634
11.2.3 缩合型液体硅橡胶的使用方法 ······	643

11.2.4 缩合型液体硅橡胶的基本特性.....	645
11.2.5 缩合型液体硅橡胶的主要用途.....	648
11.3 加成型液体硅橡胶	655
11.3.1 硫化机理.....	656
11.3.2 主要组成及制法.....	656
11.3.3 胶料的品种、配制、性能及用途.....	663
参考文献.....	680
第十二章 改性硅橡胶及其他	685
12.1 概述	685
12.2 聚硅氧烷改性三元乙丙橡胶	687
12.2.1 EPDM/聚硅氧烷杂化胶的基本特性.....	688
12.2.2 EPDM/聚硅氧烷杂化胶的制法.....	693
12.2.3 EPDM/聚硅氧烷杂化胶的成型加工	695
12.3 硅氧烷改性聚醚橡胶	696
12.3.1 硅氧烷改性聚醚橡胶的基本特性.....	696
12.3.2 硅氧烷改性聚醚橡胶的制法.....	699
12.4 聚硅氧烷改性丙烯酸橡胶	702
12.4.1 聚硅氧烷改性丙烯酸橡胶的基本特性.....	703
12.4.2 聚硅氧烷改性丙烯酸橡胶的制法.....	703
12.5 紫外线硫化硅橡胶	705
12.5.1 紫外线硫化硅橡胶的基本特性.....	707
12.5.2 紫外线硫化硅橡胶的配制方法.....	708
12.6 乳液型硅橡胶及硅橡胶微粉	710
12.6.1 乳液型硅橡胶及硅橡胶微粉的一般特性.....	711
12.6.2 乳液型硅橡胶及硅橡胶微粉的制法及应用	712
参考文献	714
第十三章 硅树脂	717
13.1 概述	717
13.2 硅树脂预聚物的制法	719
13.2.1 缩合型硅树脂预聚物.....	719
13.2.2 加成型硅树脂预聚物.....	729
13.2.3 过氧化物引发型硅树脂预聚物	731
13.3 硅树脂产品的配制	732
13.3.1 电绝缘漆.....	734
13.3.2 涂料.....	735
13.3.3 粘接剂.....	740
13.3.4 塑料.....	741
13.4 硅树脂的性质	742
13.4.1 硅树脂组成与性质的关系.....	742
13.4.2 耐热性.....	744

13.4.3 耐寒性.....	746
13.4.4 耐候性.....	746
13.4.5 电绝缘性.....	747
13.4.6 增水性.....	748
13.4.7 耐化学试剂性.....	748
13.4.8 不相容性及防粘性.....	749
13.4.9 机械性能.....	749
13.5 硅树脂的用途	750
13.5.1 电绝缘漆.....	750
13.5.2 涂料.....	754
13.5.3 粘接剂.....	756
13.5.4 塑料.....	757
13.5.5 微粉及梯形聚合物.....	759
参考文献	759
第十四章 改性硅树脂.....	762
14.1 概述	762
14.2 改性硅树脂的制法	762
14.2.1 醇酸改性硅树脂.....	763
14.2.2 聚酯改性硅树脂.....	765
14.2.3 丙烯酸改性硅树脂.....	766
14.2.4 环氧改性硅树脂.....	768
14.2.5 酚醛改性硅树脂.....	771
14.2.6 硅氧烷改性聚酰亚胺树脂.....	773
14.2.7 硅氧烷改性其他有机树脂.....	777
14.3 改性硅树脂的性能	782
14.3.1 耐热性.....	783
14.3.2 耐候性.....	784
14.3.3 电气性能.....	785
14.3.4 耐化学试剂性能.....	785
14.3.5 机械性能.....	786
14.3.6 透湿性.....	786
14.4 改性硅树脂的用途	786
14.4.1 醇酸改性硅树脂涂料.....	788
14.4.2 聚酯改性硅树脂涂料.....	788
14.4.3 丙烯酸改性硅树脂涂料.....	788
14.4.4 环氧改性硅树脂涂料.....	789
14.4.5 酚醛改性硅树脂.....	790
14.4.6 聚酰亚胺改性硅树脂.....	790
参考文献	790
第十五章 聚硅烷.....	793

15.1 聚硅烷的制法	793
15.1.1 非官能性聚硅烷.....	793
15.1.2 硅官能性聚硅烷.....	800
15.1.3 碳官能性聚硅烷.....	802
15.2 聚硅烷的性质	803
15.2.1 物理性质.....	803
15.2.2 热解反应.....	805
15.2.3 光解反应.....	806
15.2.4 催化反应.....	807
15.2.5 氧化反应.....	809
15.3 聚硅烷的用途	810
15.3.1 硅碳纤维前驱体.....	810
15.3.2 导电聚合物.....	810
15.3.3 光致抗蚀剂.....	811
15.3.4 烯烃聚合光引发剂.....	811
15.3.5 薄膜光波导器.....	812
15.3.6 有机光导电体.....	812
15.3.7 紫外线性光学材料.....	812
15.3.8 潜在的液晶材料.....	812
15.3.9 耐高温氧化涂层.....	813
参考文献	813
第十六章 分析方法	816
16.1 化学方法	816
16.1.1 元素分析.....	816
16.1.2 官能团分析.....	816
16.1.3 化学分解法.....	817
16.2 物理及物理化学方法	818
16.2.1 相对密度及折射率.....	818
16.2.2 红外吸收光谱 (IR)	818
16.2.3 核磁共振波谱 (NMR)	821
16.2.4 紫外吸收光谱 (UV)	825
16.2.5 气相色谱 (GC)	826
16.2.6 质谱 (MS)	826
16.2.7 凝胶渗透色谱 (GPC)	830
16.2.8 其他.....	830
16.3 聚硅氧烷产品的鉴定与分析	830
16.3.1 纯硅油的分析.....	830
16.3.2 改性 (共聚) 硅油的分析.....	830
16.3.3 硅脂的分析.....	831
16.3.4 磨光剂的分析.....	831