

硅珙化学与工艺学

(上)

〔西德〕W. 诺尔 著

科学出版社

硅珉化学与工艺学

(上)

〔西德〕W. 诺尔 著

中国科学院兰州化学物理研究所三室 译

科学出版社

1978

硅珩化学与工艺学

(下)

〔西德〕W 诺尔 著

中国科学院兰州化学物理研究所三室译

科学出版社

1978

内 容 简 介

本书是一部关于硅珩化学与工艺学的专著,以简明形式对这一领域作了较广泛而透彻的阐述。硅珩是介于有机与无机化合物之间的一类特殊的化合物,已发展成为一类具有独特性能的优异材料,包括硅树脂、硅橡胶、硅油、硅漆、硅珩润滑脂、防水剂、脱模剂、上光剂、清洁剂、绝缘材料等等,而在电气、航空、机械、塑料、橡胶、染料、纺织、制革、造纸、医药、建筑、玻璃和陶瓷、土木工程以及国防等十余个工业部门中获得广泛应用。

本书内容包括从单体到聚合物以至最终工艺产品的合成和制备、化学和物理性质及各方面的用途和应用工艺,尤其注意于基础理论与实际应用之间的贯通和联系。中译本分两册,上册包括第一至七章,主要阐述硅珩化学;下册包括第八至十二章,论述各种硅珩产品的工艺及其多种多样的应用,兼及与硅珩有密切关系的硅酸酯类,末章还介绍了分析方法。

本书可供各有关生产、使用、科研和教学部门的工作者阅读和参考。

W. Noll

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF SILICONES

Academic Press, 1968

硅 珩 化 学 与 工 艺 学

(上)

[西德] W. 诺尔 著

中国科学院兰州化学物理研究所三室 译

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

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

1978年3月第一版 开本: 787×1092 1/32
1978年3月第一次印刷 印张: 15
印数: 0001—7,400 字数: 341,000

统一书号: 13031·691

本社书号: 999·13—4

定价: 1.85 元

内 容 简 介

本书是一部关于硅珩化学与工艺学的专著,以简明形式对这一领域作了较广泛而透彻的阐述。硅珩是介于有机与无机化合物之间的一类特殊的化合物,已发展成为一类具有独特性能的优异材料,包括硅树脂、硅橡胶、硅油、硅漆、硅珩润滑脂、防水剂、脱模剂、上光剂、清洁剂、绝缘材料等等。而在电气、航空、机械、塑料、橡胶、染料、纺织、制革、造纸、医药、建筑、玻璃和陶瓷、土木工程以及国防等十余个工业部门中获得广泛应用。

本书内容包括从单体到聚合物以至最终工艺产品的合成和制备、化学和物理性质及各方面的用途和应用工艺,尤其注意于基础理论与实际应用之间的贯通和联系。中译本分两册,上册包括第一至七章,主要阐述硅珩化学;下册包括第八至十二章,论述各种硅珩产品的工艺及其多种多样的应用,兼及与硅珩有密切关系的硅酸酯类,末章还介绍了分析方法。

本书可供有关的生产、使用、科研和教学部门的工作者阅读和参考。

W. Noll

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF SILICONES

Academic Press, 1968

硅珩化学与工艺学

(下)

〔西德〕W. 诺尔 著

中国科学院兰州化学物理研究所三室 译

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

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

1978 年 12 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1978 年 12 月第一次印刷 印张: 11 3/8

印数: 0001—6,430 字数: 261,000

统一书号: 13031·866

本社书号: 1234·13—4

定价: 1.40 元

译 者 的 话

近年来我国有机硅化学的科学研究和工业生产与应用都有很大的进展,但还缺乏综括有机硅化学及其工艺的比较系统和完备的参考书籍. 在国外这样的书也属罕见, W. 诺尔著《Chemie und Technologie der Silicone》(1965 年版)可说是填补了这一空白,是一本较好的专著. 作者和分担部分专题的执笔者多是德意志联邦共和国从事硅珩生产和研究的有经验的工作者,他们从大量有关文献选择引用了约 2000 篇,并充实以他们自己的实践经验和见解,对一个迅速发展和较为复杂的领域作了相当全面的论述. 书的内容包括单体、聚合物以至工艺产品的合成和制备、化学及物理性质、使用工艺和广泛用途,尤其注意于基础理论与实际应用之间、分子结构与性质之间、宏观化学与物理性质之间、工艺性能与各种用途等等之间以及硅珩、硅酸酯与硅酸盐之间的贯串和联系. 它不仅使读者了解硅珩的文献和实况,而且有助于从纷繁的现象理解本质并启发进一步研究发展的思路,至今仍有参考价值.

中译本系根据 1968 年英译本转译. 英译本有不少讹误,已参照德文本作了一些改正,必要时加了译者注. 术语一般遵照《英汉化学化工词汇》(科学出版社出版),极个别的根据译者的意见,例如 silicone 一词我们以为译作“硅酮”不很合适,提出了“硅珩”的译名, silazane 一词不译作“硅氮烷”而译作“硅氮烷”;关于有机硅化合物的命名,因我国尚未作统一的规定,翻译时尽量参照《有机化学物质系统命名原则》和一般习惯. 由于译者水平有限,书中涉及的专业知识非常广泛,译文

难免有错误之处,希望读者指正.

本书由金道森译第一章,潘光明译第二、三章,倪继金译第四、五章,陈祖武译第六、七章,俞贤达译第八、九章,姚钟麒译第十章,喻宗源译第十一、十二章.索引由倪继金、喻宗源编译.全书由金道森校阅.

目 录

第一章 一般讨论	1
1.1 硅珙的化学和分子结构	1
1.2 命名法	11
1.3 历史的概观	20
1.4 经济状况	25
参考文献	27
第二章 含有无官能有机取代基的硅烷的制备	28
2.1 硅珙化学中的单体	28
2.2 直接合成法	31
2.3 有机金属合成法	48
2.4 用烃类与硅烷反应的合成	57
2.5 取代基的交换	68
参考文献	73
第三章 单体有机硅化合物 R_nSiX_{4-n}	79
3.1 四有机基硅烷	80
3.2 有机卤硅烷和四卤硅烷	83
3.3 有机(有机氧基)硅烷	96
3.4 有机-H-硅烷	104
3.5 含 Si—金属键的有机硅烷	112
3.6 有机硅醇	114
3.7 有机硅醇盐	122
3.8 有机氨基硅烷(有机硅烷基胺)	124
3.9 有机硅硫醇	130
3.10 有机酰氧基硅烷	131
3.11 有机硅烷基硫酸酯、磷酸酯和高氯酸酯	133

3.12 有机氰基硅烷、有机异氰酸基硅烷和有机异硫氰酸基硅烷	136
参考文献	141
第四章 含有机官能团的有机硅烷	149
4.1 硅珩化学中的有机官能硅烷	149
4.2 工业上的可获得性	151
4.3 含不饱和有机基团的硅烷	155
4.4 氟代有机硅烷	171
4.5 氯代有机硅烷	179
4.6 溴代有机硅烷	193
4.7 羟基代有机硅烷及其酯	197
4.8 羧基代有机硅烷及其酯	202
4.9 环氧有机硅烷	210
4.10 氨基代有机硅烷	212
4.11 氰基代有机硅烷	219
参考文献	224
第五章 聚有机硅氧烷的制备	231
5.1 水解过程	232
5.2 非水解过程	243
5.3 通过 $\text{Si}-\text{C}$ 键断裂的合成	253
5.4 聚合和缩聚	255
5.5 解聚和裂解	282
参考文献	291
第六章 聚有机硅氧烷	298
6.1 聚硅氧烷依据其分子结构和化学的系统分类	298
6.2 聚硅氧烷的各种类型	301
6.3 硅珩分子中和硅酸盐阴离子中的硅氧烷键	354
6.4 $\text{Si}-\text{C}$ 键, 着重于与 $\text{C}-\text{C}$ 键比较	389
6.5 分子间力	397
参考文献	401

第七章 其它有机硅聚合物	405
7.1 杂硅氧烷	405
7.2 不含硅氧烷桥的有机硅聚合物	423
7.3 有机硅共聚物[聚硅烷撑硅氧烷, 聚硅芳撑硅氧烷, 聚硅 烷撑硅烷, 聚(硅烷)撑硅氧烷]	444
7.4 有机硅-有机共聚物	449
参考文献	463

目 录

第八章 由聚有机硅氧烷生产工业硅珩产品	469
8.1 硅橡胶工艺学	470
8.2 硅珩树脂工艺学	495
8.3 硅油的加工	515
参考文献	521
第九章 工业产品的性质	527
9.1 硅珩性质的概观及其与分子结构和键力的关系	527
9.2 工业硅油的性质	547
9.3 工业硅珩脂的性质	566
9.4 熟化硅树脂薄膜的性质	569
9.5 硅树脂模塑物、层压材料和泡沫材料的性质	586
9.6 硅橡胶的性质	591
9.7 生理作用	615
参考文献	628
第十章 工业硅珩产品在各个工业部门中的应用	632
10.1 综述	632
10.2 电气工业中的硅珩	633
10.3 硅珩作为机器结构材料和辅助剂	665
10.4 硅珩作为橡胶工业中的辅助剂	672
10.5 硅珩作为涂料工业中的辅助剂	677
10.6 硅珩在塑料和合成纤维工业中作为辅助剂	682
10.7 玻璃工业和陶瓷工业中的硅珩	687
10.8 纺织工业中的硅珩	693
10.9 制革工业中的硅珩	706
10.10 造纸工业中的硅珩	713

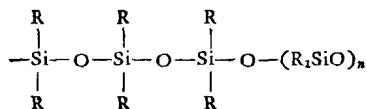
10.11	清洁和擦亮剂工业中的硅珪	715
10.12	用在建筑保护上的硅珪	717
10.13	医学、药学和化妆品中的硅珪	734
10.14	其它方面的应用	740
	参考文献	748
第十一章 硅酸酯 (有机氧基硅烷和聚有机氧基硅氧烷)		755
11.1	化学与组成	755
11.2	制备	760
11.3	性质和应用	772
	参考文献	780
第十二章 分析方法		783
12.1	化学方法	783
12.2	物理方法和物理化学方法	790
	参考文献	805
主题索引		807

第一章

一般讨论

1.1 硅珙的化学和分子结构

“硅珙”(“silicone”)这个词的用法很不一致,有时用它泛指所有含 Si—C 键的单体的或聚合的有机硅化合物,有时用作各类有机硅聚合物的集合名词;而也较狭义地用来指含 Si—O—Si 键的有机硅聚合物,这后者是本书将采取的用法。因此,我们把硅珙定义为这样的一些有机硅聚合物,其中硅原子通过氧原子而互相联结起来,没有被氧占用的硅的化合价被至少一个有机基团所饱和。简单的线型聚合物的模型是按下式构成的:



其中 R 是有机基团。

“Silicone”这个英文名称的拼造是在认为硅化学中会找到与碳化学深远的类似之点的那个时代。这种看法反映在有时应用“硅氯仿”或“硅蚁酸”之类的名称上。“Silicone”这个词是与 ketone (酮)类比而采用的,因为如上所示的链的结构单元 R_2SiO 看来与酮 R_2CO 相对应,但是这种类似性仅仅

是形式上的*。虽然斯托克(Stock)认为他离析出了单体的原-硅氧烷 H_2SiO ，但是现在大家认为可以肯定， $\text{Si}=\text{O}$ 双键与 $\text{C}=\text{O}$ 双键不同，是不稳定的，至少在不高的温度下是如此。形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 单键的倾向使得硅与氧结合得到聚合的化合物，而碳则只能与氧形成单一的分子。这也解释了在自然界中硅和碳这两种元素对于氧的完全不同的行为。硅与氧一起构成晶态的具有多聚的阴离子的硅酸盐，作为稳定的最终产物，而碳的化合物则被氧降解为气态的二氧化碳。

对这些化合物，“聚有机硅氧烷”是比硅珙更严密的名称。“硅氧烷”是根据把 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 单元明确地表达为硅-氧的饱和链 (sil-oxane) 而来的，在科学的命名法中已被普遍接受 (参见第 1.2 节)。如果硅珙这个名称还是继续被应用，那是为了讲起来简单和遵循看来现在几乎已不可能放弃的老习惯。为此，放弃“硅珙”这个术语现在似乎不可设想了。不过，本书采取的用法是，“硅珙”只用于指工业产品，这种用法可能会有利地得到普遍承认。这样一个集合名词看来是有理由存在的，因为通常工业硅珙产品不是分明的化学单质。在科学的命名法中，以“硅氧烷”为基础的命名是更合用的。

在本书的定义之下，硅珙是由它们如下的一般结构原则来表征的：

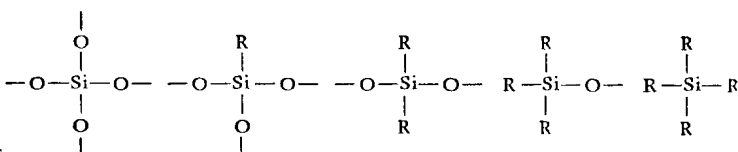
1. 硅珙是聚合的。因此它们具有有机高分子的典型的结构特点。
2. 它们含有硅氧键，在这一点上基本上与形成硅酸和硅酸盐的结构单元相同。
3. 它们含有与硅直接结合的烃基，因此，结构单元和键使

* 因为实际不是酮，我们认为把 silicone 译为硅酮不怎么好，所以提出了“硅珙”这个译名。工业高分子材料的中文名称用斜玉旁的字也是比较合于习惯的。——译者

它们与有机,特别是有机金属和有机硅化学相联系。

因此,硅珙处于有机和无机化合物之间,特别是硅酸盐与有机高聚物之间的中间位置。正是这一双重性使得这类化合物有其特别引人入胜的魅力。

在聚有机硅氧烷中硅可以与一个、两个或三个有机基团相结合,其剩余的化合价由氧来饱和。因此,有三种含硅、氧和有机基的基团可以看成这类聚合物的硅氧烷单元(链节)。它们属于一个始于只含硅和氧的基团,终于只含硅和烃基的化合物的如下系列:



络离子 $(SiO_4)^{4-}$ 是形成硅石和硅酸盐之各种变型的三维点阵的结构单元; R_4Si 代表一种无官能的有机硅化合物。硅高聚物的结构单元处于这两个极端之间,在这里,聚有机硅氧烷作为硅酸盐化学与有机化学之间的纽带的双重性又可看得很清楚。

每个氧原子起到联结两个硅原子的桥梁作用,所以每个硅原子可以看作只分得这个氧原子的一半,这一事实决定了硅氧烷的组成。因此以上系列中各个成员的通式是:

$$R_nSiO_{(4-n)/2}$$

实际的有机硅氧烷单元可以用这个化学式表示,其中 n 的值为 1 至 3。

氧原子的自由化合价决定每个硅氧烷单元的官能度。因此有机硅氧烷单元有单、双和三官能的。无官能的分子 R_4Si 不能作为高聚物的结构单元,但四官能的结构基团 $(SiO_{4/2})$

有时用来与其它结构基团在一起合成有机硅氧烷高聚物，因此产生硅珙的基本单元可以列表如下：

表 1 聚有机硅氧烷的结构单元

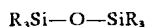
结 构 式	组 成	官 能 度	符 号
R_3Si-O-	$R_3SiO_{1/2}$	单 官 能	M
$\begin{array}{c} R \\ \\ -O-Si-O- \\ \\ R \end{array}$	$R_2SiO_{2/2}$	双 官 能	D
$\begin{array}{c} R \\ \\ -O-Si-O- \\ \\ O \end{array}$	$RSiO_{3/2}$	三 官 能	T
$\begin{array}{c} O \\ \\ -O-Si-O- \\ \\ O \end{array}$	$SiO_{4/4}$	四 官 能	Q ^a

^a 符号Q是由“quadrifunctional”而不是由“tetrafunctional”导来的，以便与“trifunctional（三官能）”的T相区别。

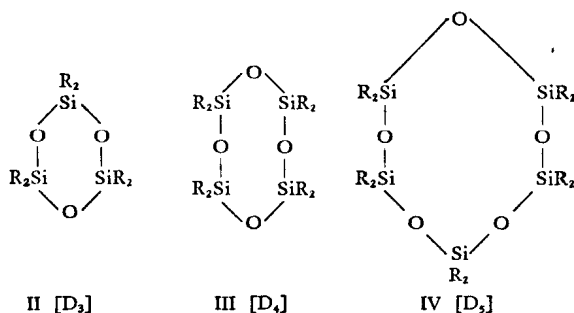
表 1 最后一栏中的符号 M、D、T 和 Q 已被引用来表示不同官能度的结构单元，并已表明是很有用的，因为它们使得即使是复杂的高聚物也有可能迅速而清楚地表示出来。

在聚有机硅氧烷化学中所碰到的极其多种多样的化合物类型主要由于不同硅氧烷单元能够在同一分子中互相结合。下面用一些典型例子说明为此目的所循的途径。

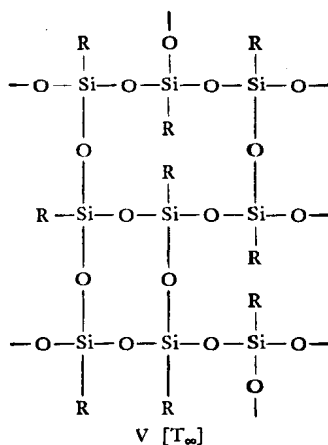
1. 单官能的硅氧烷单元只能一次自相结合得出 M_2 型的六有机基二硅氧烷 (I)：



2. 双官能单元互相结合生成闭合的环。已知的最小的环(II)含有三个硅氧烷单元；带四个(III)或五个(IV)硅氧烷单元的环也容易得到。在有些聚硅氧烷中，带较多组分例如八个或九个硅氧烷单元的多元环也已经离析出来。



3. 三官能的硅氧烷单元互相结合，一般得到在三维空间随机交联的分子。式V用平面投影表示一个截面的示意图。



在特定情况下也发现有带四个、六个、八个和十二个硅氧烷单