

合成树脂与塑料工艺叢書

第 二 册

硅有机化合物及其应用

楊 冬 麟 合編

化学工业出版社

目 录

序 言.....	3
第一章 硅有机化合物的本質.....	4
第一节 概 述	4
第二节 硅有机化合物的中心元素“硅”	5
第三节 硅有机化合物和它的聚合物	5
第四节 硅有机化合物的發展簡史	6
第二章 硅有机化合物及其聚合物的形成.....	8
第一节 硅有机化合物的分类及名称	8
第二节 硅有机化合物的形成反应	9
第三节 重要的中間体与單体的合成	10
第四节 加水分解与脫水縮合形成高分子化合物的反应	11
第五节 硅有机高分子化合物的分子結構	12
第三章 实用硅有机化合物的工業制造	15
第一节 中間体与單体的合成	15
(1) 中間体四氯化硅及四乙氧基硅烷的合成	15
(2) 利用格林納試剂合成單体	16
(3) 利用直接方法合成單体	17
第二节 各种單体的分离純制	20
第三节 加水分解的工艺操作	22
第四节 有机硅油的制造	24
第五节 有机硅橡膠的制造	25
第六节 有机硅树脂的制造	31
第四章 硅有机化合物的性質及其应用	33
第一节 硅有机化合物的通性	33
第二节 有机硅油的特点	35
第三节 硅油的用途	42
(1) 硅油在作为添加剂上的应用	44
(2) 硅油的加工制品	44
① 作除泡剂用的硅油	45
② 硅油的加工制品硅脂	46

③作为脱模剂的使用	47
第四节 有机硅橡胶的特性	48
第五节 有机硅橡胶的应用	51
第六节 有机硅树脂与塑料的特性及其应用	53
(1)甲基硅树脂	53
(2)乙基硅树脂	53
(3)混合基硅树脂涂料	55
(4)成型用硅树脂	59
(5)硅树脂的保护涂料	61
第五章 硅有机化合物作为绝缘材料方面的应用	62
第一节 硅有机绝缘材料的内容	62
第二节 硅有机绝缘材料及其使用寿命	65
第三节 使用硅有机化合物作为绝缘材料的电工制品的特性	68
(1)硅有机绝缘材料用于静置的电工器材方面	69
(2)硅有机绝缘材料用于转动的电工机械方面	71
(3)硅有机绝缘材料的特殊应用	72
第六章 硅有机化合物作为防水排水剂方面的应用	72
第一节 对无机物的防水排水效果	72
(1)蒸气处理法	74
(2)硅油处理法	76
(3)硅树脂处理法	76
(4)利用水溶性有机硅化合物的处理法	77
(5)防水排水处理的具体应用	77
(6)硅有机化合物在应用建筑物上的排水处理与其效果	79
第二节 对有机物特别是在纤维织物上的排水处理	80
第三节 纤维防水加工处理的方法	82
第四节 排水处理后的织物的特性	83
編后記	86

序 言

苏联科学院院長涅斯米揚諾夫曾經指出，硅有机化学是近代化学的生長点。許多硅有机化合物具有独特的化学性質和物理性能。在电工、航空、机械、化工等工業部門中，硅有机化合物解决了許多以前未解决的問題。硅有机化学之所以日益受到重視和日新月異地發展，絕不是偶然的。

例如，以硅有机化合物为主要原料的耐热树脂，作为电动机的絕緣物时，可以使其在很高的温度下運轉，因而大大地縮少了它的体积和重量。由硅有机化合物形成的防水薄膜，可以使陶瓷电絕緣物在潮湿的气候中正常工作。硅有机彈性体制成的橡膠則可在負 60°C 到正 250°C 的温度範圍內保持其彈性。凡此等等，不能一一列举。但由此已經可以看到，硅有机化合物在許多工業部門中是有重要意义的。

第一章 硅有机化合物的本質

第一节 概 述

目前的时代，正如毛澤东主席所說的是东風压倒西風的时代。以苏联为首的社会主义陣营，正以排山倒海之势向社会主义、共产主义社会躍进。馬克斯、列宁主义思想的旗帜，已在世界上的各个角落被高高地举起。

在科学技术的领域中，原子能广泛地应用在不同的新动力上，以及人造衛星的上天，說明了人类已經在征服宇宙的道路上前进了一大步。

总之，电、光、热等能量的运用，已日趋随心所欲。例如人們可以使电子作为通訊、电视、或电子計算、自动控制等手段来为人类服务。

在工業材料方面，正漸漸形成由鋼鐵、輕金屬而逐漸發展到塑料时代的局面了。近年来，由于有机合成工業飞躍似的發展結果，人們利用合成方法制造了很多人造材料——塑料、合成橡膠、合成纖維等。这些人造材料，既有美丽的外觀，又有优良的机械强度，可以制成任意形狀的器具，在日常生活中已到处可以看到。

硅有机化合物就是这种新型的塑料材料中的一种，这种材料是由天然存在的石英、砂石中的主要元素——硅元素(Si)作为基本物質而制成的合成物質，这种物質在天然产物中根本不存在。它不仅可以制成耐热、耐水、耐电的固体树脂，也可以制成彈性的橡膠和液态的油及粘稠的脂。

这种新物質是由無机物与有机物互相結合而形成的产物，因此它們具备了兩类物質的共同优点。

有趣的是这些物質完全是按人們的意願制成，在制造这些

物質之初，人們就事先安排了它們的分子結構與形狀以及預想了它們所應具有的特性。通過這一事實不僅可以說明人類智慧的偉大，更重要的是證明了人定勝天的道理。只要充分掌握了物質發展的規律就可以創造任何奇蹟。

這種新的物質既不屬於無機化合物，也難劃為有機化合物之內，就自然的形成了一個新的化學領域。且這一領域有待於深入地進一步開發。有人說硅有機化合物的發現，恰如在化學世界中發現了新大陸，這對於化學科學工作者來說具有重大的啓發意義。

第二節 硅有機化合物的中心元素“硅”

硅有機化合物的中心元素——硅，它與碳、鎢等元素同為第四族的元素，曾作為半導體在電子工業上發揮了重要的作用；現在又以硅有機化合物的出現就更增加了它的光彩。

從週期律表上位置來看，硅與碳雖都是四價元素但因週期不同，硅元素的最高原子價可以達到六價。表現在對電的性質上硅與碳有顯著的不同。硅比碳的電正性要大，它的原子核的體積也要大些，硅元素與氧元素的結合能力甚強。通常硅元素在 400°C 就氧化而形成氧化物，並且硅與氧之間有直接結合的傾向。在自然界中沒有硅元素單體存在，而多形成它的氧化物如硅酸與硅酸鹽就是這個道理。

這樣以氧化物形態大量存在於地球上的硅元素，可在電弧爐的高溫下與碳加熱還原而得。這就使以硅元素作為基本物質製造硅有機化合物具備了大量的物質基礎。

第三節 硅有機化合物和它的聚合物

四價的硅元素與碳元素之間頗有類似之處，例如由一個碳和四個氫相結合的甲烷(CH_4)是有機化合物的基本化合物，同

样由硅元素与四个氢相结合而形成的一硅烷(SiH_4)也可以認為是硅有机化合物的基本化合物。一系列硅有机化合物也和有机化合物相似,以硅元素为中心可以与氢或氧相结合而形成各种不同的化合物,以及进一步与以碳氢为主体的有机基相结合而成为更高一級的化合物。

总之,以硅元素为中心元素的一切化合物(但与 CO_2 同样, SiO_2 也划在無机化合物範圍內討論)总称为“硅有机化合物”。

硅有机化合物主要特点之一是:低分子的硅有机化合物能互相縮聚而形成高分子聚合物,这些高分子的化合物通称为“高分子硅有机化合物”。由于高分子硅有机化合物的分子主千多由硅氧鍵 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) 構成,因此也有“聚硅酮”或“聚硅醚”的称呼。

高分子的硅有机化合物的分子結構并不完全一样,有的是直鏈的也有帶支鏈的,还有的是立体網狀結構的。也正是基于它們的分子結構不同,表現在形态上可能是液体的、彈性体的或者是固体的树脂。各种状态的聚合体都有它們不同的物理化学性質和不同的用途。

第四节 硅有机化合物的發展簡史

硅有机聚合体具有可塑性、可紡性、成膜性、彈性及比重小等一般高分子化合物的特点。同时以其优秀的电絕緣性,防水性和耐高温性而被人們所珍視。

目前硅有机化合物的材料已被广泛地应用到各个工業部門中,且大規模生产。因而它在化学科学上已成为一个新的領域。

早在 19 世紀 50 年代,偉大的俄国化学家門捷列也夫就已經指出,硅与碳虽然很相似,但也有不同的地方,例如硅的含氧化合物能够进行縮合而形成硅醚鍵。后来他又提出了硅的含

氧复杂化合物的生成过程。

俄国的化学家，布特列洛夫在 1864 年發表的“有机化学通論”一書中也曾經提到許多硅有机化合物，他預言了許多硅有机化合物的分子結構。

后来，德国的化学家福来德，拉姆博古和克拉夫特等人也做了許多硅有机化合物的合成試驗，并且將所得到的产物与碳的化合物做了性質上的比較。到 1899 年，英国化学家啓平及其共同工作者开始进行一系列硅有机化合物的研究，連續發表了 50 余篇研究报告。在研究过程中也發現了用有机鎂化合物来合成新的硅有机化合物的合成方法。

在十月社会主义革命的最初几年，有許多苏联的著名化学家發表了有关硅有机化合物的論文。1933 年列宁格勒大学教授多尔果夫發表了他的名著“硅有机化合物化学”，他將 1933 年以前的化学文献中有关硅有机化合物的資料加以全面总结，并特別指出：「最近，硅有机化合物已經开始走入日常生活中，并且已取得巩固的地位，虽然它們的应用范围現在还不广，但是由于社会主义建設的大規模进行以及苏联工業的發展，它們將获得广闊的用途」。

苏联著名的硅有机化合物的研究学者，安德里阿諾夫于 1937 年發表耐热的硅有机树脂的制造方法。后来美国学者几尔曼、老乔等人也在 1941 年發表了制造甲基聚硅醚树脂的專利报告，并提出了以直接方法合成重要硅有机化合物單体的方法。

現在，許多硅有机化合物的优越性能已經經過實踐的考驗与証实，日益为有关部門重視起来，合成成功的新的硅有机化合物的数目，也在不断增加。同时那些已知的硅有机化合物的性質，以及它們的化学規律也更加清楚地被揭露出来，并因此而获得了許多更新的实际用途。

硅有机化合物，在作为耐高温、防水防潮、耐低温的絕緣材料方面已使电工器材得到了飞躍的改进与提高。使过去难以解决的技术問題，由于这种新的材料的出現而达到圓滿的解决。

第二章 硅有机化合物及其聚合物的形成

第一节 硅有机化合物的分类及名称

一切低分子的硅有机化合物，都可以認為是以硅烷 SiH_4 （亦称硅甲烷）为代表的一系列硅化氢化合物（通式为 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ）的衍生物。并且硅化氢同系物中的一个或数个氢原子可以被某些有机原子团或基所取代，同时連接在硅原子上的氢可以被鹵族元素，或氢氧基(OH)、氨基(NH_2^-)、氧原子(O)等官能基所取代而分別形成含鹵的、含氧的或含其他官能基的各种不同化合物。茲举其代表并例出其名称如下：

H_3SiSiH_3 ——称为二硅烷或硅乙烷；

$\text{H}_3\text{SiSiH}_2\text{SiH}_3$ ——称为三硅烷或硅丙烷；

HSiCl_3 ——三氯硅(甲)烷；

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ ——称为三甲基硅醇；

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ——称为六乙基二硅醚等。

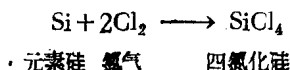
高分子的硅有机聚合物，是由低分子化合物經縮合反应而形成，各种高分子硅有机化合物按其分子骨干的元素組成及排列形式不同而定名；例如分子骨干为硅氧相隔的化合物， $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-)$ 通称为聚硅醚，而全由硅元素为主体的聚合物 $(-\text{Si}-\text{Si}-\text{Si}-\text{Si}-)$ 称为聚硅烷等。

第二节 硅有机化合物的形成反应

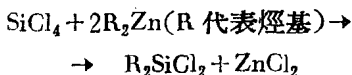
硅有机化合物是以硅元素和代表有机化合物的碳氢化合物相结合而形成的。因此制造硅有机化合物，在合成化学上首先要解决 Si-C 键的形成问题。

虽然硅有机化合物的最基本物质“硅烷”具有 Si-H 键，但实际上制造的是从硅烷衍生出来的单体的聚合物，是具有 Si-C 键的化合物，制造这种带有 Si-C 键的化合物，一般是先要制备带有 Si-X 键（X 代表卤元素）的化合物，这种卤化物比较容易与有机烃作用形成 Si-C 键化合物。另一种情况是使有机卤化物与硅元素直接作用后连接起来，形成 Si-C 键的化合物。

例如：元素硅与氯气作用；

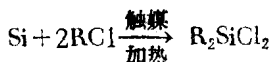


硅的卤化物与烃化剂进行作用时按下式反应：

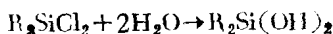


而生成 Si-C 键的化合物。

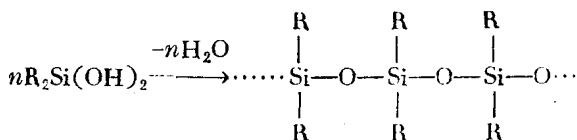
再如，硅元素亦可在触媒存在下直接与有机卤物作用从而形成 Si-C 键；



硅的卤化物或硅有机卤化物上的卤族元素，非常活泼，极易与水或空气中的水份进行作用发生加水分解反应，然后形成 Si-OH 键的化合物，如：



这些含 OH 的化合物分子间又极容易脱去水而缩合起来，生成聚合体，如：



这就是硅有机高分子化合物所进行形成反应的簡單过程。

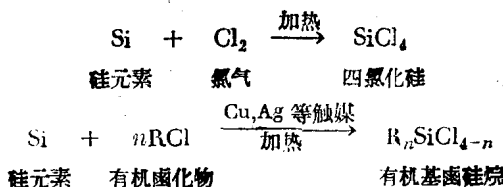
如以高分子聚合体为最終产物时，相对地我們把硅的鹵化物(如 $SiCl_4$ 等)称之为“中間体”，而对含有 Si-C 鍵的 R_3SiCl_2 及 $R_2Si(OH)_2$ 为代表的低分子化合物称之为“單体”。

第三节 重要的中間体与單体的合成

低分子的硅有机化合物种类很多，但在工業上有实用价值的中間体与單体的种类并不多。例如比較重要的中間体只有四氯化硅($SiCl_4$)以及由它醇解制成的正硅酸乙酯 $Si(OC_2H_5)_4$ 等。而在單体方面用量最多使用价值最高的是甲基氯硅烷[代表式： $(CH_3)_nSiCl_{4-n}$]，其他有乙基氯硅烷 $[(C_2H_5)_nSiCl_{4-n}]$ 与苯基氯硅烷 $[(C_6H_5)_nSiCl_{4-n}]$ 及乙烯基氯硅烷 $[(CH_2=CH)_nSiCl_{4-n}]$ 等等。

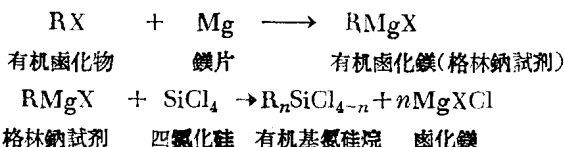
已如前述，在中間体以及單体的合成方法中，一种是直接合成的方法，而另一种是間接合成的方法。

直接合成的方法，是以硅元素为出發物質，在有触媒或無触媒的条件下使硅与鹵元素或有机鹵化物直接作用，分別得到硅的鹵化物或有机基鹵硅烷，其反应式如下：

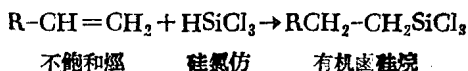


而間接合成方法的种类就比較多，其中采用最早的收率較

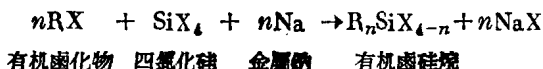
好的方法是利用格林納試劑的方法。首先將有機鹵化物(RX)與金屬鎂作用制成有機鹵化鎂(RMgX)，然後再使之與中間體SiCl₄進行取代反應後生成有機鹵硅烷：



再如，間接合成方法中亦可由不飽和烴出發使之與硅氯仿在加熱高壓下進行加成反應以制取有機鹵硅烷；如



也可採用符次反應，使有機鹵化物與SiCl₄等在有金屬鈉存在的條件下進行縮合反應；如

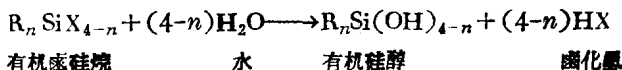


另外前面已經提及的最古典的利用有機鋅的方法等等。

總之這些合成的方法中，以直接方法最合乎工業生產條件，而間接方法皆以合成步驟煩雜，需要原料過多，或要求大量易燃易爆溶劑藥品為其缺點。目前工業上除非不得已基本上都採用直接合成的生產方法。

第四節 加水分解與脫水縮合形成高分子化合物的反應

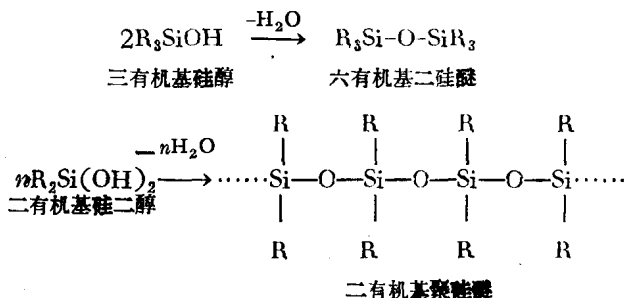
利用上述各種合成方法制得的有機鹵硅烷(R_nSiX_{4-n})是制備各種應用硅有機化合物的重要單體。前面已經談過這些含有鹵元素的化合物，它的Si-Cl鍵極易和水作用，水解而生成R_nSi(OH)_{4-n}式帶Si-OH鍵的化合物。



這種過渡產物R_nSi(OH)_{4-n}與有機化合物的醇相對應，故

有“硅醇”之称。

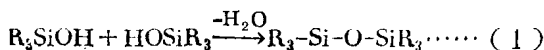
有机硅醇極不稳定，很难单独分离（有的可以分离出来）来，通常是縮合脫水按下式反应生成高分子化合物或相应的聚合物；



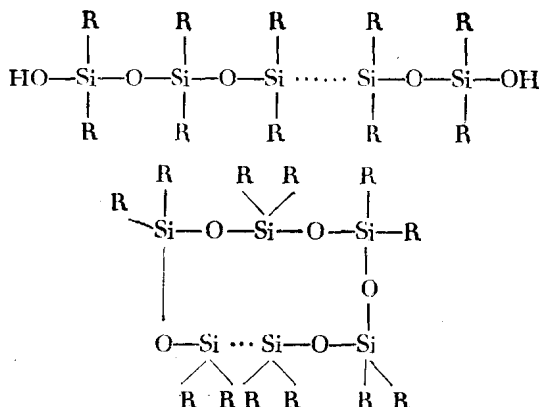
以上介紹的就是由低分子的單体經水解縮合后形成大分子聚合体的化学反应过程。各式中的有机基可以是甲基、乙基、苯基等任何有机基，并不以有机基的不同而使反应有所变化。

第五节 硅有机高分子化合物的分子結構

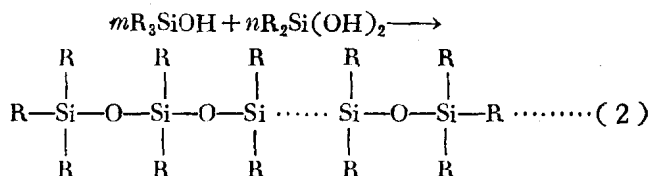
如上所述形成高分子硅有机化合物的原理是基于 Si-OH 鍵間的脫水縮合作用。因此选择什么样的單体，即帶一个的或二个、三个 OH 基作为出發單体，或是單一种的或兩种以上混合的單体就能使脫水縮合后所形成的大分子結構有所变化。也就是說硅有机化合物的聚合物可以按人們的意志来按排它們的分子形狀。例如：如果我們选择的單体是一个 OH 基的 R_2SiOH 化合物，則它們彼此只可能按下式反应生成分子量較低的二聚体；



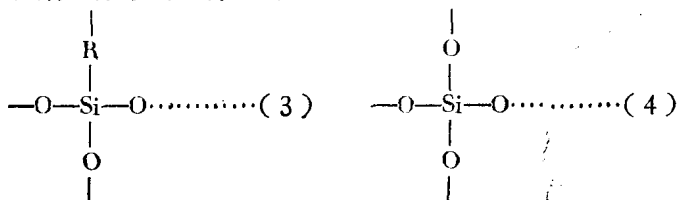
如果选择的是 $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ，則得到的聚合体应当是如下式所示的直鏈狀的或环狀的聚合体；



如果我們用的是 R_3SiOH 与 $R_2Si(OH)_2$ 两种混合物作为出發物質并且是按一定比例(克分子比)配合的, 則經脫水縮合后的聚合体只能是一定長度的鏈狀分子; 这时 R_3SiOH 單体就起 停止分子鏈兩端增長的作用如:



当帶有三个 OH 基以及四个 OH 等的單体經脫水縮合后, 所形成在聚合体中的局部結構形狀可以簡單的表示如下:



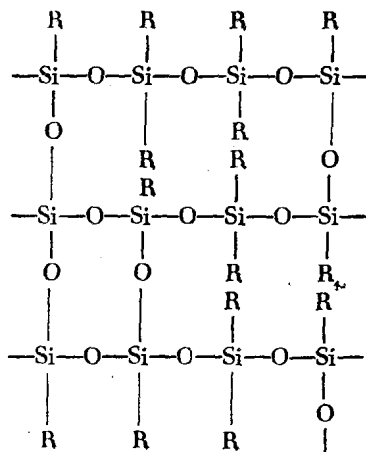
因此(1)(2)(3)(4)的分子結構形式是聚硅醚分子中的各种不同的基本形式, 正是因为單体上的 OH 基数多少能决定分子結構的形狀, 我們对这些基称之为“官能基”。而所謂官能

度是指一个单体分子上的官能基的数目而言的。

由此可以得出結論，开始时选澤什么样官能度的单体以及它們之間是怎样的一种配合比就可以制成有任何分子結構的聚合体，例如由 R_3SiOH 与 $R_2Si(OH)_2$ 两种单体互相配合脫水縮合后的产物是直鏈狀的分子，而分子鏈的長短决定于开始时 R_3SiOH 的用量，如 $R_2Si(OH)_2$ 的克分子量愈大則形成的分子鏈也就愈長。表現在形态上这些鏈狀分子是液态的，而液体的分子鏈愈長，其粘度也就愈大。

如用 n 代表二官能度单体的数目时，当 n 达到 2000 的时候，液体很粘稠，而 n 超 4000 以上的聚合体就能制成彈性的橡膠。

在采用(2),(3),(4)三种不同官能度的单体进行脫水縮合后的聚合体，其分子結構就可能是如下的立体結構：



这种立体結構的巨大分子的聚合体多形成树脂狀。有的是可以溶解的或者是不溶不熔性的固态物質。并且以其分子中的 n 数大小，不同官能度的組分比如何和选择的有机基是甲基、乙基或苯基等以及各种基的含量对脫水縮合后形成的树脂性質

有很大的影响。

在工業上有实际应用价值的硅有机聚合物在化学上的基本結構不外乎上述几种情况。因此人們可以按要要求制成液体的、彈性的、固体狀的工業上所需要的材料。所以說硅有机化合物是按人类意志在預想其分子結構的基础上制造出来的。这一問題在研究人造合成高分子物質上具有指导性的意义。

硅有机化合物聚合体分子結構中的 Si-O-Si 鍵恰与無机高分子石英、水晶等的單位分子結構的 SiO_2 相似，这就是硅有机化合物具有优异的耐热、耐电等性能的原因。

以上介紹了硅有机化合物最基本的化学反应以及形成各种不同形狀高分子化合物的道理。

*

*

*

第三章 实用硅有机化合物的工業制造

第一节 中間体与單体的合成

(1) 中間体四氯化硅及四乙氧基硅烷的合成

將粗粒或小块的金屬硅填充于鉄制的反应管中，由外部用

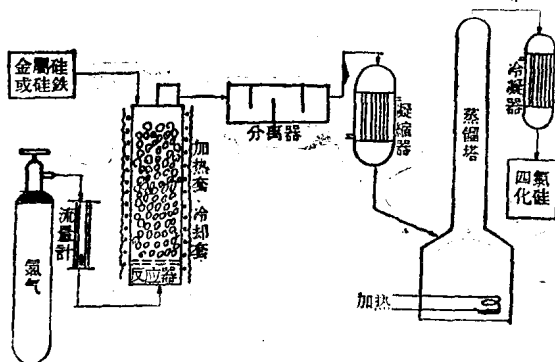


圖 1 四氯化硅的生产流程图

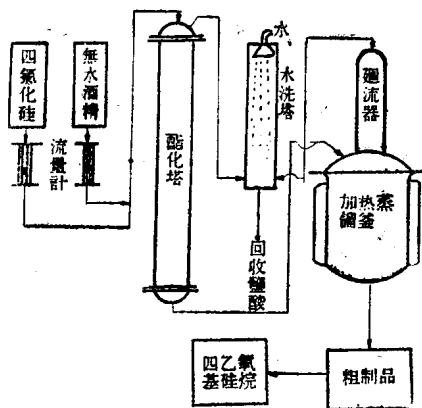


圖 2 四乙氧基硅烷的生产流程圖

电热至 $300 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 同时向反应管内通加经过洗涤并充分干燥过的氯气或鹽酸气，由于是放热反应在反应开始后停止加热，以调节进气量保持反应温度。反应产物经冷却凝缩而得。再以蒸馏方法提纯，产物收率可达 90% 以上。生产工艺过程如图 2。

由高位计量槽分别向填充有磁环的耐酸酯化塔中滴加四氯化硅与無水酒精 (99.8% 以上) 使之进行酯化，副生鹽酸經水洗塔回收。反应产物再在加热蒸馏釜中迴流加热，使之作用完全并除去溶解于其中的氯化氢，經分馏制得。高沸点物为部分聚合体。

(2) 利用格林納試剂合成單体

这种方法是工業上早期采用的生产方法，虽然生产工艺比較复杂制造成本也高，但以此法可以合成各种不同有机基氯硅烷并且可以调节产品的官能度等优点，到目前为止这一方法，仍有它的存在价值。

以此法制备單体时首先要制备格林納試剂，这一工序是在加压或常压下进行的，在反应器(附有冷却及加热外套与密閉攪拌設備)中加入經過充分干燥的有机鹵化物(RCl)和一定量的溶剂(乙醚等)，再加新鮮的鎂屑用少量的促进剂(碘片等)使之在激烈攪拌下作用反应，反应开始后發熱，通冷水于夾套以保持必要的反应温度(溶剂迴流温度)則按下式反应生成格林納試剂

