

YOUJIGUI
CHANPIN HECHENG GONGYI
JI YINGYONG

第二版



有机硅产品 合成工艺及应用

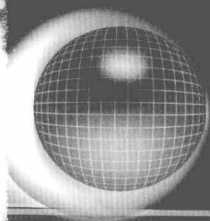
来国桥 幸松民 等编著



化学工业出版社

YOUJIGUI
CHANPIN HECHENG GONGYI
JI YINGYONG

第二版



有机硅产品 合成工艺及应用

来国桥 幸松民 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书广泛而详尽地介绍了常用有机硅化合物的合成工艺、产品性能及应用领域。同时，对有机硅化合物的分析方法也做了简要介绍。

本书共分为9章。包括概论、有机卤硅烷、有机硅烷、有机聚硅氧烷、硅油及改性硅油、硅油的二次加工品、硅橡胶、硅树脂及改性硅树脂、分析方法。本书将新近国内外有机硅生产技术与产品应用技术相融合，理论与实际生产相结合。书中详细介绍常用有机硅单体及聚硅氧烷的物理常数和性质，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很强的参考价值。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机硅产品合成工艺及应用/来国桥，幸松民等编著.
2版. —北京：化学工业出版社，2009.11
ISBN 978-7-122-06616-9

I. 有… II. ①来…②幸… III. 含硅高聚物-有机合成-生产工艺 IV. TQ264.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 170182 号

责任编辑：仇志刚
责任校对：李 林

文字编辑：刘志茹 冯国庆
装帧设计：王晓宇

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张49½ 字数1315千字 2010年1月北京第2版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：168.00 元

版权所有 违者必究

序

有机硅材料具有一系列其他合成材料不可比拟的优良性能，当前商品有机硅材料具备多种产品形态和众多的品种型号，有机硅产品在工业、农业、国防和科技各领域都有广泛应用，特别是在高新技术领域发挥越来越重要的作用，因而被称之为“高新技术发展的催化剂”。

中国实行改革开放以来，有机硅产业取得了长足进展。当今中国已经成长为世界有机硅材料消费大国，正在奔向全球有机硅生产大国。但是，与世界先进技术水平相比，中国的有机硅产业要做大做强则还有漫长的路要走，尤其需要强化技术投入，加强基础研究，重视新技术新产品开发。为了加快研究开发进程，进行技术培训和技术交流，迫切需要精深实用的专业参考资料。

2000年9月化学工业出版社出版的《有机硅合成工艺及产品应用》一书，收集技术资料广泛，论述内容深入实用，出版近十年来，深得有机硅业界的欢迎，多次重印广为流传，为推动我国有机硅产业技术进步发挥了积极作用。原书汇集了老一代有机硅人的心血和智慧，当代有机硅化学研究硕果累累，有机硅工业技术也在不断演进，杭州师范大学有机硅化学及材料技术教育部重点实验室，是全国高校中唯一从事有机硅专业研发的部级实验室，该实验室主任来国桥教授是中国氟硅材料工业协会常务理事、第五届教育部科技委材料学部委员，二十余年来一直致力于有机硅化学及材料的教学与科研工作，《有机硅合成工艺及产品应用》原书编著者和有机硅领域的新一代学者来国桥教授，悉心收集近十年国内外有机硅化学和有机硅工业的新进展，现将这些资料汇集于《有机硅产品合成工艺及应用》，实为有机硅业界的一大幸事。期望新版《有机硅产品合成工艺及应用》为促进我国有机硅化学和有机硅产业发展提供新的助力。

本书不仅是有机硅合成工艺及应用，也有大量篇幅介绍有机硅高分子化学的基本理论。有机硅高分子化学和稀土高分子化学是21世纪创新学科“元素高分子化学”的重要分支。它是在无机化学、高分子化学、材料科学三个学科的交叉领域中创新发展起来的，在高新技术和国防军工领域有广泛应用，对三个有关学科的基础研究的拓展也有重大意义。元素高分子化学从元素有机化学中分离出来，可与20世纪把高分子化学从有机化学中分离出来相媲美。

徐光宪 于北京大学

2009年9月15日

前 言

2000年,幸松民、王一璐编著了《有机硅合成工艺及产品应用》一书,受到读者的热烈好评,对推动我国有机硅工业的发展起到了积极的作用。近十年来,随着世界经济的高速发展,有机硅产业一直保持强劲的发展态势。全球有机硅市场规模2005年为105亿美元,2006年为118亿美元,还在以每年约20%的速度增长。同时有机硅新品种不断涌现,生产新技术不断被发明,有机硅产品的应用新领域不断被开发。为配合这大好形势,应广大读者的要求,化学工业出版社希望对原书内容进行扩充,以适应新时代有机硅发展的要求。

杭州师范大学有机硅化学及材料技术教育部实验室是全国高校中唯一从事有机硅专业研发的部级实验室,实验室主任来国桥教授二十余年来一直致力于有机硅化学与材料的教学与科研工作,取得了一些成绩,得到了同行业专业人士的认可。原著者幸松民和王一璐均年事已高,特授权委托该实验室对原书进行修订和再版,并由来国桥、幸松民、王一璐、李美江组成修订小组,来国桥主持修订和再版的具体工作。根据化学工业出版社的出版要求,对原书进行了修订,主要包括:通过文献资料调研,将近十年来国内外有机硅产品的生产新技术、新产品、应用新领域依据原书的结构框架,补充到相对应的每章节内容中,并列出具体的文献出处,便于读者查找。如将第一章有机硅生产与市场重新进行了编写,以反映近年来有机硅行业发展现状;对第二章有机氯硅烷直接法制备工艺条件及副产物的综合利用技术进行了补充;对第三章中各有机硅烷品种的制备新方法进行了扩充;对第四章中聚硅氧烷的制备新工艺和新方法进行了扩充;对第五章硅油和改性硅油的新品种及其制备工艺、原有品种的制备新方法以及应用新领域进行了扩充,对硅油和改性硅油的化学性质部分内容进行了删除;对第六章硅油二次加工品中消泡剂的新品种及制备方法进行了扩充;对第七章硅橡胶原料制备方法、硅橡胶新品种及其制备工艺、原有品种的制备新方法以及应用新领域进行了扩充,对第八章中硅树脂和改性硅树脂的制备新方法、新品种及其制备方法进行了扩充。当然,还有一些内容的扩充和删除,这里不再一一列出。还对原书中的一些章节进行合并和重新编排,如将原书中的第三章硅官能有机硅烷和第四章碳官能有机硅烷合并为有机硅烷,将原书中第七章硅油和第八章改性硅油合并为硅油和改性硅油,将原书中的第十章混炼型硅橡胶和第十一章液体硅橡胶合并为硅橡胶,将原书中的第十三章硅树脂和第十四章改性硅树脂合并为硅树脂和改性硅树脂。将原书中第四章第15节的硅烷偶联剂,单独列为一章,作为一种有机硅产品,与前述的硅油、硅橡胶、硅树脂相呼应。由于篇幅的限制,删除了原书中的第五章功能性有机硅化合物、第十二章改性硅橡胶及其他、第十五章聚硅烷以及第三章第10~12节,需要相关内容的读者请参考原书的相关章节或其他参考资料,由此带来的不便敬请谅解。原书共十六章,修订后变为九章,增加和扩充内容逾40多万字,并命名为《有机硅产品合成工艺及应用》。其中,来国桥进行了第2,3,4,5,6,7章节的修订,并对全书进行了校阅。李美江进行了第1,8,9章节的修订。幸松民对全书提出了修改意见。

虽然修订者力求把近十年来的有机硅发展新技术进行展现,并与原书无论是写作风格还是内容融为一体,但由于业务水平和知识能力的不足,疏忽之处在所难免,敬请专家及广大读者提出宝贵意见及批评指正。

在编写此书的过程中,感谢杭州师范大学教育部有机硅化学及材料技术重点实验室全体同仁们的大力支持和帮助。感谢姜承永先生对本书提出的宝贵建议和修改。

编者
2009年8月

第一版前言

有机硅是一类品种众多、性能优异和应用广阔的新型化工产品。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，蓬建星等还为撰书提供了许多有益的参考资料，魏旭航、张媛霞等协助了制图及打印等工作，在此一并表示衷心的感谢。

幸松民
1999 年 6 月

目 录

第 1 章 概论	1	参考文献	155
1.1 硅与硅键	1	第 3 章 有机硅烷	160
1.1.1 硅和碳的区别	1	3.1 概述	160
1.1.2 硅的电负性、键角及离子键	2	3.2 硅官能硅烷	160
1.1.3 硅键类型及特性	3	3.2.1 烷氧基硅烷	160
1.2 有机硅化合物命名法	7	3.2.2 有机烷氧基硅烷	178
1.2.1 硅烷及其衍生物	7	3.2.3 有机氢硅烷	190
1.2.2 甲硅烷基衍生物	8	3.2.4 有机硅醇及硅醇盐	199
1.2.3 线型聚合物	8	3.2.5 有机酰氧基硅烷	204
1.2.4 环状聚合物	10	3.2.6 有机氨基硅烷	209
1.2.5 立体构型聚合物	11	3.2.7 有机酰氨基硅烷	214
1.2.6 聚硅烷	11	3.2.8 有机酮肟基硅烷及有机异丙烯 氧基硅烷	216
1.2.7 含金属或准金属原子或原子团的 有机硅化合物	11	3.3 碳官能有机硅烷	220
1.2.8 含硅的基团	12	3.3.1 链烯基硅烷	222
1.3 有机硅化学及工业发展简史	13	3.3.2 氟烷基硅烷	232
1.4 有机硅生产及市场	15	3.3.3 氯烷基硅烷	239
1.4.1 国外主要的有机硅公司	15	3.3.4 溴烷基硅烷	249
1.4.2 世界有机硅产业介绍	19	3.3.5 氰烷基硅烷	252
1.4.3 中国有机硅行业发展状况	20	3.3.6 异氰酸烷基硅烷	256
参考文献	23	3.3.7 羟烷基硅烷	258
第 2 章 有机卤硅烷	24	3.3.8 硫烷基硅烷	262
2.1 概述	24	3.3.9 氨烷基硅烷	266
2.2 有机卤硅烷的制法	24	3.3.10 环氧烷基硅烷	275
2.2.1 有机金属化合物法	24	3.3.11 甲基丙烯酰氧烷基硅烷	280
2.2.2 加成法	38	3.3.12 叠氮及重氮烷基硅烷	285
2.2.3 缩合法	53	3.3.13 其他碳官能硅烷	288
2.2.4 再分配法	63	3.3.14 硅烷偶联剂	292
2.2.5 直接法	72	参考文献	304
2.3 有机卤硅烷的分离与纯化	110	第 4 章 有机聚硅氧烷	312
2.3.1 甲基氯硅烷的分离与纯化	111	4.1 概述	312
2.3.2 苯基氯硅烷的分离与纯化	117	4.2 聚硅氧烷的制备	314
2.4 有机卤硅烷的性质	119	4.2.1 硅官能有机硅烷水解缩合法	314
2.4.1 物理性质	119	4.2.2 有机氯硅烷醇解法	323
2.4.2 化学性质	127	4.2.3 硅氮化合物水解	324
2.4.3 生理性质及毒性	132	4.2.4 异官能有机硅烷间的缩合	324
2.5 有机卤硅烷的用途	134	4.2.5 活性硅氧烷	326
2.5.1 制取其他官能性硅烷	134	4.3 聚硅氧烷的性质	328
2.5.2 制取聚硅氧烷	136	4.3.1 物理性质	328
2.5.3 其他应用	138	4.3.2 化学性质	332
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	141	4.3.3 生物性质	350

4.4 聚硅氧烷的用途	351	5.6.2 氨基硅油	447
4.4.1 制取硅油、硅橡胶及硅树脂的 原料	351	5.6.3 环氧烷基硅油	449
4.4.2 改进有机树脂及橡胶的性能	352	5.6.4 羟烷基硅油	451
4.4.3 化妆品主剂及助剂	352	5.6.5 巯烷基硅油	452
4.4.4 药物及医疗	352	5.6.6 羧烷基硅油	453
参考文献	352	5.6.7 甲基丙烯酰氧烷基硅油	454
第5章 硅油及改性硅油	355	5.6.8 氯烷基硅油	454
5.1 概述	355	5.6.9 氟烷基硅油	455
5.2 线型及支链型硅油的制法	357	5.6.10 长链烷基硅油	456
5.2.1 烷基硅油	358	5.6.11 改性硅油在纺织助剂中的 应用	457
5.2.2 硅官能硅油	368	参考文献	463
5.2.3 支链型硅油	379	第6章 硅油的二次加工产品	471
5.3 改性硅油的制法	381	6.1 概述	471
5.3.1 聚醚改性硅油	381	6.2 硅脂与硅膏	471
5.3.2 氨基改性硅油	389	6.2.1 制法	473
5.3.3 环氧烷基改性硅油	394	6.2.2 性质	477
5.3.4 羟烷基改性硅油	397	6.2.3 用途	481
5.3.5 巯烷基改性硅油	402	6.3 消泡剂	483
5.3.6 羧烷基改性硅油	403	6.3.1 起泡与消泡剂	483
5.3.7 甲基丙烯酰氧烷基改性硅油	405	6.3.2 硅油消泡剂的失活和再生	485
5.3.8 氯烷基改性硅油	407	6.3.3 硅油消泡剂的特性与种类	486
5.3.9 氟(醚)烷基改性硅油	409	6.3.4 硅油消泡剂的制法	490
5.3.10 长链烷基硅油	412	6.3.5 消泡剂的用途	495
5.3.11 其他改性硅油	414	6.4 脱模剂	500
5.4 线型、支链型及改性硅油的性质	414	6.4.1 硅氧烷脱模剂的类型	501
5.4.1 线型硅油的物理性质	415	6.4.2 有机硅脱模剂的特点	503
5.4.2 改性硅油的物理性质	430	6.4.3 有机硅脱模剂的选择与用法	503
5.4.3 线型硅油的化学性质	436	6.4.4 脱模剂的制法	504
5.4.4 改性硅油的化学性质	436	6.4.5 脱模剂的用途	507
5.4.5 生理性质	437	6.5 纸张隔离剂	510
5.5 线型硅油的用途	437	6.5.1 隔离剂的作用原理及隔离性能的 影响因素	511
5.5.1 个人保护及化妆用品	437	6.5.2 纸张隔离剂的类型	512
5.5.2 医疗及食品	438	6.5.3 隔离纸及隔离剂的评价方法	518
5.5.3 电绝缘介质	439	6.5.4 纸张隔离剂的制法	518
5.5.4 交通器械及仪表	440	6.5.5 纸张隔离剂的用途	523
5.5.5 润滑	440	参考文献	524
5.5.6 抛光	441	第7章 硅橡胶	528
5.5.7 冷、热载体	443	7.1 概述	528
5.5.8 涂料、橡胶及塑料添加剂	443	7.2 混炼型硅橡胶	528
5.5.9 表面处理剂	444	7.2.1 生胶的种类	529
5.5.10 扩散泵油	444	7.2.2 生胶的制法	531
5.5.11 粉末处理	445	7.2.3 混炼及配合技术	543
5.5.12 二次加工产品的原料	445	7.2.4 硫化成型	558
5.6 改性硅油的用途	446	7.2.5 混炼胶的主要品种及性能	563
5.6.1 聚醚硅油	446		

7.2.6	废硅橡胶的回收利用	590	8.5.8	不相容性及防粘性	747
7.2.7	混炼型硅橡胶的性质	594	8.5.9	力学性能	748
7.2.8	混炼型硅橡胶的用途	601	8.6	硅树脂的用途	749
7.3	缩合型液体硅橡胶	606	8.6.1	电绝缘漆	749
7.3.1	单组分室温硫化硅橡胶的基本组成、 制法及硫化机理	606	8.6.2	涂料	752
7.3.2	双组分室温硫化硅橡胶的基本组成、 制法及硫化机理	629	8.6.3	粘接剂	753
7.3.3	缩合型液体硅橡胶的使用方法	638	8.6.4	塑料	753
7.3.4	缩合型液体硅橡胶的基本特性	640	8.6.5	聚碳酸酯阻燃剂	754
7.3.5	缩合型液体硅橡胶的主要用途	643	8.6.6	微粉及梯形聚合物	755
7.4	加成型液体硅橡胶	647	8.7	改性硅树脂的用途	756
7.4.1	硫化机理	648	8.7.1	醇酸改性硅树脂涂料	757
7.4.2	主要组成及制法	648	8.7.2	聚酯改性硅树脂涂料	757
7.4.3	胶料的品种、配制、性能及 用途	657	8.7.3	丙烯酸改性硅树脂涂料	757
参考文献	675	8.7.4	环氧改性硅树脂涂料	758
第8章 硅树脂和改性硅树脂	685	8.7.5	酚醛改性硅树脂	758
8.1	概述	685	8.7.6	聚酰亚胺改性硅树脂	758
8.2	硅树脂预聚物的制法	687	参考文献	759
8.2.1	缩合型硅树脂预聚物	687	第9章 分析方法	765
8.2.2	加成型硅树脂预聚物	702	9.1	化学方法	765
8.2.3	过氧化物引发型硅树脂预聚物	704	9.1.1	元素分析	765
8.3	硅树脂产品的配制	705	9.1.2	官能团分析	765
8.3.1	电绝缘漆	707	9.1.3	化学分解法	766
8.3.2	涂料	708	9.2	物理及物理化学方法	767
8.3.3	粘接剂	714	9.2.1	相对密度及折射率	767
8.3.4	塑料	715	9.2.2	红外吸收光谱 (IR)	767
8.4	改性硅树脂的制法	716	9.2.3	核磁共振波谱 (NMR)	770
8.4.1	醇酸改性硅树脂	717	9.2.4	紫外吸收光谱 (UV)	774
8.4.2	聚酯改性硅树脂	719	9.2.5	气相色谱 (GC)	774
8.4.3	丙烯酸改性硅树脂	721	9.2.6	质谱 (MS)	776
8.4.4	环氧改性硅树脂	724	9.2.7	凝胶渗透色谱 (GPC)	778
8.4.5	酚醛改性硅树脂	727	9.2.8	其他	778
8.4.6	硅氧烷改性聚酰亚胺树脂	730	9.3	聚硅氧烷产品的鉴定与分析	779
8.4.7	硅氧烷改性其他有机树脂	734	9.3.1	纯硅油的分析	779
8.5	硅树脂及改性硅树脂的性质	739	9.3.2	改性 (共聚) 硅油的分析	779
8.5.1	硅树脂组成与性质的关系	739	9.3.3	硅脂的分析	779
8.5.2	耐热性	740	9.3.4	磨光剂的分析	780
8.5.3	耐寒性	744	9.3.5	化妆品的分析	780
8.5.4	耐候性	744	9.3.6	消泡剂的分析	780
8.5.5	电绝缘性	745	9.3.7	硅树脂及涂料的分析	781
8.5.6	憎水性	746	9.3.8	皮革、织物或纸张中硅氧烷处理剂 的分析	782
8.5.7	耐化学试剂性	747	9.3.9	未硫化硅橡胶的分析	782
			9.3.10	硫化硅橡胶的分析	782
			参考文献	782

第 1 章 概 论

有机硅化合物及由其制得的有机硅材料，品种众多，性能优异，并已在工农业生产、新兴技术、国防军工、医疗卫生以及人们的日常生活中获得广泛的应用，有机硅产品业已成为化工新材料中发展最快的品种之一。这一兴盛局面，是源于硅和有机硅的特性，也源于 100 多年来各国有机硅工作者的共同努力。

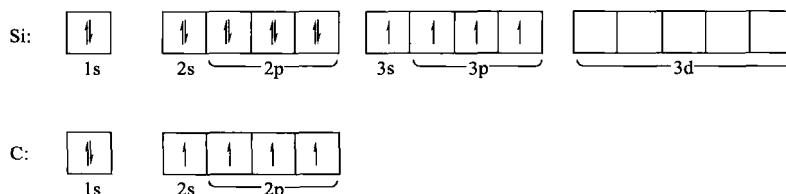
1.1 硅与硅键

1.1.1 硅和碳的区别

硅是自然界中含量最丰富的元素之一，它仅次于氧而约占地壳质量的 25.7%。硅存在 3 种稳定的同位素，其自然丰度分别为： ^{28}Si (92.23%)， ^{29}Si (4.67%)， ^{30}Si (3.10%)。此外，还有 7 种人造同位素。平均原子量为 28.0855。由于硅原子对氧原子具有极大的亲和力，故自然界中无游离状态的纯硅，而是以氧化物为主的形式出现，如二氧化硅及硅酸盐（泥、石）等。此外，在大气、雨水、海水、低级生物体乃至高等动物体内也含有极少量的硅化合物。

尽管人类使用含硅化合物（如砂、石、泥土、玻璃、陶瓷等）作建筑材料或生产原料已有数千年的历史，但直至 1824 年柏齐里乌斯（J. J. Berzelius）才第一个制得了元素硅。随后，它被大量用于冶金工业中制硅铁合金、硅铝合金及硅钙合金等；化学工业中制有机硅，电子工业中制半导体硅，在光学及光电子学中也有少量应用。硅如同碳一样，也有两种变体，即无定型与结晶型。前者为呈黑色的坚硬八面体结构，后者呈灰色的四面体结构。粗颗粒的结晶硅一般带有金属光泽。硅的密度为 $2.3283\text{g}/\text{cm}^3$ ，硬度为 950（努氏），熔点为 1410°C ，沸点为 2355°C ，热导率（298.2K）为 $1.14\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ ，比热容（300K）为 $702\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。

硅和碳同属元素周期表第 IV A 族元素，故具有某些相似的化学性质。两者所处的周期不同，因而存在不少差异。主要由于两者的电子结构不同，示意如下。



由电子结构图可见，原子序数为 14、位于第三周期的硅原子，其 14 个电子分成三层排列；而原子序数为 6、位于第二周期的碳，其 6 个电子分成两层排列。故硅原子的共价半径（0.117nm）比碳原子的共价半径（0.077nm）大 1.5 倍。由于硅的核电荷数（即核外电子数）比碳多，核内电荷得以较好的屏蔽，故其电负性较低（碳为 2.5，硅为 1.8）。由电子结构图还可看出，Si 和 C 均有 4 个未成对的 s 电子及 p 电子，它们可与电负性较高的元素（如 F、O、Cl 等）及电负性较低的基团（如 H—、 CH_3 —、 C_6H_5 —等）结合，或者同时与两类基团结合，达到共价饱和。在一般的硅化合物中，硅原子的配位数为 4，轨道杂化主要为 sp^3 ，并形成与碳化物一样的正四面体构型。但由于硅碳间的明显差异，硅与氧主要形成单

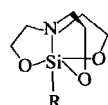
键(如 $\text{Ph}-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{Ph}$)，而碳与氧则优先生成双键(如 $\text{Me}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Me}$)。在形成聚合物时，硅主要以

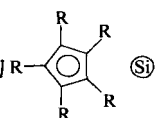
$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 为主链，而碳则以 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 为主链。再者，位于第二周期的碳，核外只有 1 个 s 轨道及 3 个 p 轨道，故其配位数只能为 4，而处于第三周期的硅，除 s 及 p 轨道外，还有 5 个可供成键的空 3d 轨道。后者既可用于增加中心硅原子的 σ 键数，还可用来形成 $d\pi-p\pi$ 配键，使其带有部分双键的性质，这也是有机硅化合物具有许多特殊性质的根源。据此，硅的

配位数可以大于 4 或小于 4。例如，存在于 $[\text{Li}_{12}\text{Si}]_{\infty}$ 中配位数为 1 的 $\left[\begin{array}{c} \text{Si} \\ | \\ \text{Si} \\ / \quad \backslash \\ \text{Si} \quad \text{Si} \end{array} \right]$ ；存在于

$[\text{Li}_{12}\text{Si}_7]_{\infty}$ 中配位数为 2 的 $\left[\begin{array}{c} \text{Si}-\text{Si} \\ / \quad \backslash \\ \text{Si} \quad \text{Si} \\ \backslash \quad / \\ \text{Si} \end{array} \right]$ ；存在于 $[\text{BaSi}_2]_{\infty}$ 中配位数为 3 的 $\left[\begin{array}{c} \text{Si} \\ / \quad \backslash \\ \text{Si} \quad \text{Si} \\ \backslash \quad / \\ \text{Si} \end{array} \right]$ ；存在于

SiO_2 、 $\text{Si}-\text{C}$ 、 SiCl_4 、 R_2SiCl_2 、聚有机硅氧烷及硅酸盐中配位数为 4 的 $\left[\begin{array}{c} | \\ \text{Si} \\ | \end{array} \right]$ ；存在于

 中配位数为 5 的硅；存在于 $\left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{R} \quad \text{F} \\ \backslash \quad | \quad / \\ \text{Si} \\ / \quad | \quad \backslash \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]^{2-}$ 中配位数为 6 的硅。新近还发现了配位数为

10 的  Si ，后者是由硅与环戊二烯配位体形成的夹心式配合物。

1.1.2 硅的电负性、键角及离子键

1.1.2.1 硅的电负性

原子的电负性是指原子在分子中吸引(共享)电子的能力，由此可比较其形成负离子或正离子的倾向。原子的电负性越大，吸引共享电子对的能力越强，则生成负离子的倾向也越大。表 1-1 为鲍林(L. Pauling)^[1]提出的某些常见元素的电负性。

表 1-1 某些元素的电负性

元素	F	O	Cl	N	Br	C	S	I	H	Si	Li
电负性	4.0	3.5	3.0	3.0	2.8	2.5	2.5	2.4	2.1	1.8	1.0

由表 1-1 可见，氟原子的电负性最大，极易接受电子变成稳定状态；Li 的电负性最小，极易给出电子变成稳定状态。由于 Si 的电负性较小，构成共价键时，仍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。

1.1.2.2 硅键及键能

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 CS_2 。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。因此，两元素电负性差值越大，键的电离度越大，即极性越强。表 1-2 列举了某些硅键和碳键键能的比较。

表 1-2 硅键与碳键的键能

单位: kJ/mol

元素	C	Si	H	O	F	Cl	Br	I
硅键	334.7~242.7	188.3	303.8	422.5	560.6	368.2	295.8	221.7
碳键	344.4	334.7~242.7	413.3	344.4	426.6	327.6	278.6	218.0

由表 1-2 可见, Si—H 及 Si—C 键能均小于相应的 C—H 及 C—C 键, 这是硅原子半径较长所致。至于 Si—Si 键比 C—C 键弱, 则是同族元素中共价键结合力随原子量增加而减弱之故。还可看出一点, 即硅原子与其他元素结合的倾向大于自我结合的趋势, 这正是 Si—Si 键易被破坏的原因。此外, 键能的大小, 不仅取决于成键两元素电负性的差值, 而且取代基的种类、大小及离子化成分等都对键能有影响。

1.1.2.3 硅键的离子性

硅键的离子性及其离子化键能示于表 1-3。

表 1-3 硅键离子性及离子化键能

键	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)	993.2	1014.2	796.2	—	748.9	932.6	806.2	700.4	1045.2

讨论硅键活性时, 必须首先区分反应类型, 即属于自由基型反应, 还是离子型反应, 只有综合考虑共价键中的离子性成分, 即同时考虑硅键键能及离子化键能的大小, 方能解释一些客观存在的现象。例如, 尽管 Si—F 键的共价键能很大, 而其离子化键能较小, 故 Si—F 键还是很容易反应; 又如, Si—H 键的共价键能小于 Si—Cl 键, 但与 H₂O、ROH 等反应时, Si—Cl 键却远活泼于 Si—H, 这就是离子性反应的缘故。

1.1.3 硅键类型及特性

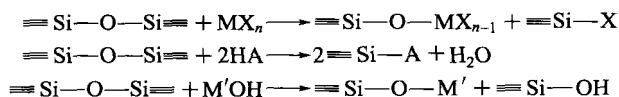
1.1.3.1 Si—O—Si 键

常见的砂、石、玻璃、陶瓷及石英等无机物均含有 Si—O—Si 键, 其热稳定性很高。在有机硅化学中, Si—O—Si 键是构成聚有机硅氧烷的基本键型。虽然, 由于硅原子上引入了有机基, 使其热稳定性下降, 但其耐热性仍优于一般有机聚合物, 至于 Si—O—Si 键的键角及 Si—O 键键长, 两者均随分析方法及试样的不同而略有变化, 表 1-4 列出了几种硅氧烷中的 Si—O—Si 键角及 Si—O 键长。

表 1-4 Si—O—Si 键角及 Si—O 键长

化合物	Si—O—Si 键角/(°)	Si—O 键长/nm	测定方法	O—Si—O 键角/(°)
甲基螺环[5,5]五硅氧烷	130±4	0.164±0.003	X 射线及电子衍射	109±4
六甲基环三硅氧烷	125±5	0.166±0.004	X 射线及电子衍射	115±5
八甲基环四硅氧烷	142.5	0.165	X 射线及电子衍射	109
八甲基环四硅氧烷	131~160	—	偶极矩	—
八甲基环四硅氧烷	130±10	0.163±0.003	电子衍射	—
六甲基环二硅氧烷	150	0.125	红外及拉曼光谱	—

由于 Si—O 键键能高达 1014.2 kJ/mol, 故硅氧烷的热稳定性相当好, 如 Ph₃SiOSiPh₃ 在 400℃ 下的氮气中长期加热也不裂解。但由于硅原子体积较大, 易于极化, 又有 3d 轨道可供成键, 加之 Si—O—Si 键自身极性很大, 故易被质子酸、无机酸酐及酯、羧酸酐及酰卤、共价卤化物、碱金属氢化物、金属有机化合物、碱金属氧化物、碱金属氢氧化物、醇盐、硅酸盐、水及醇(硅醇)等所断裂。其中, Si—O—Si 键与某些元素的卤化物、酸、碱等的反应式示意如下。



上述三式中, M 为 B、Al、Fe、Si、P、Sb; X 为 F、Cl、Br、I、O; A 为各种酸的阴离子; M' 为 Na、K、Rh、Cs、H₄N⁺、R₄P⁺ 等。

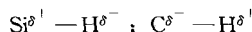
Si—C 键是有机硅化合物的基础与特征。由于 Si 与 C 的电负性差值较小, 故 Si—C 键基本上属于共价键, 加之硅原子有空 3d 轨道可利用而有利异裂反应进行。因此, 有机硅化合物在一定条件下可发生均裂及异裂反应。

Si—C 键的热稳定性较高, 如 Ph₄Si 在 425℃ 下蒸馏不致发生分解。Si—C 键对离子反应的敏感性虽不如 Si—Cl 键及 Si—O—Si 键, 但仍可受亲核及亲电试剂进攻, 发生取代、消除及重分配等反应。例如, 聚二甲基硅氧烷与硫酸共热, 可发生 Si—CH₃ 键断裂, 尤其是 Si—C (芳基) 对强酸更为敏感, 极易被硫酸所断裂。

有机基中引入电负性基团 (如卤素、羟基、羧基及氰基等) 可影响 Si—C 键的稳定性, 且与取代位置有关。其中, β 碳原子上的电负性取代基可强烈促进亲核及亲电试剂对 Si—C 键的进攻, 例如, β 氯乙基三甲硅烷中的 Si—C 键可被硝酸银醇溶液或格利雅试剂所断裂。由于 α 碳原子转移电子云的效果优于 β 位原子, 故 α 碳原子上的电负性基团对 Si—C 键的稳定性影响较小。虽仍可受亲核试剂进攻, 但需用较苛刻的条件。γ 碳原子上的电负性基团离硅原子较远, 它对 Si—C 的影响效果与 α 取代基相近。至于 δ 碳原子上的电负性取代基, 其影响已微不足道。因此, 取代基促进 Si—C 键断裂的顺序为: β >> α ≈ γ > δ。

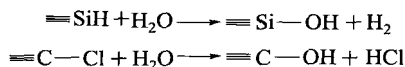
1.1.3.2 Si—H 键

Si—H 键是有机硅化学中的主要键型之一, 通过它可完成许多有价值的反应。由于 Si 的电负性比 H 小, 而 C 的电负性比 H 大, 故 Si—H 与 C—H 的极化及方向性不同, 分别示意如下。



由于 Si、H 的电负性差值只有 0.3, 故 Si—H 键主要表现为共价键特性, 而且 Si—H 键能小于相似有机化合物中的 C—H 键。虽然, Si—H 键的热稳定性较高, 如 Si—H 在 380~400℃ 下才开始分解, 但 Si—H 键的化学性质却比 C—H 键活泼得多, 不仅可与周期表中的大多数元素 (特别是 IV、VI、VII 族元素) 反应, 而且还可进行氢硅化反应 (即 Si—H 与不饱和烃或其衍生物的催化加成反应), 热缩合反应、水解反应、醇解反应、酸解反应以及卤代反应等。

在很多情况下, Si—H 键的反应活性与 C—Cl 键相近。例如, Si—H 与碱性水溶液反应生成硅醇, 有机卤化物水解也得到醇。



Si—H 键的反应活性随硅原子上有机取代基数量的增加而减弱, 活性顺序为: SiH₄ > RSiH₃ > R₂SiH₂ > R₃SiH。

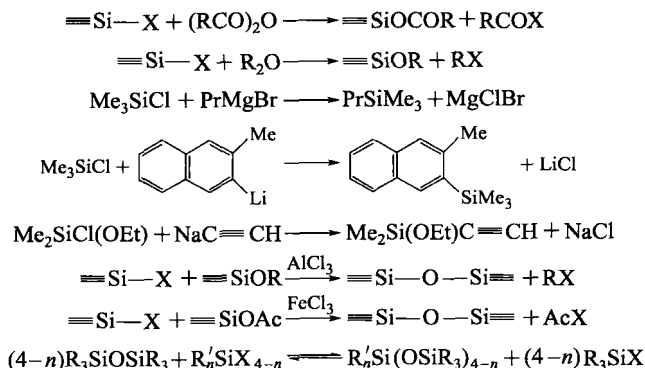
1.1.3.3 Si—X (X 为 F、Cl、Br、I) 键

Si—X 键, 特别是 Si—Cl 键是氯硅烷及有机氯硅烷的基本键型。氯硅烷的物理性质部分与氯代烷相似, 但也有其特殊性。由于硅的原子半径较碳大, 而电负性较碳小, Si—X 键具有很强的极性, 远比 C—X 键活泼, 而与有机化合物中的酰卤键相近, 极易受亲核试剂的进攻。硅卤键的反应活性顺序为: Si—I > Si—Br > Si—Cl > Si—F。

Si—Cl 键很容易和含活泼氢的化合物, 如水、醇、硅醇、酚、有机酸、无机酸、氨、胺等发生剧烈的反应。

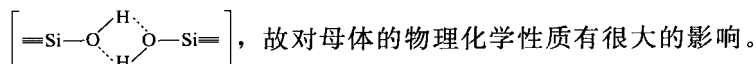


式中, X 为 F、Cl、Br、I; M 为 H、Li、Na、K; Y 为 OH、OR、OCOR、NH₂、NHR 及无机酸阴离子等。其中, R_nSiCl_{4-n} (R 为有机基; n=0~3) 的水解及醇解速率顺序为: SiCl₄ > RSiCl₃ > R₂SiCl₂ > R₃SiCl。而且 R 越大, 反应活性越低。卤硅烷还可与有机酸酐、醚、有机金属化合物及碱金属等反应, 在氯化铁或氯化铝存在下, 也可与烷氧基硅烷、酰氧基硅烷及硅氧烷相互作用。

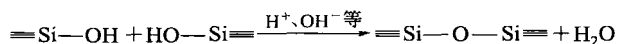


1.1.3.4 Si—OY (Y 为 H、C_nH_{2n+1}、RCOO 等) 键

(1) Si—OH 键 含 Si—OH 的化合物又称为硅醇。其结构及某些物理化学性能与有机醇相近, 但硅醇的反应活性较高。有机硅醇有三种形式, 即 R₃SiOH、RSi(OH)₂ 及 RSi(OH)₃, 此外, 还有含 Si—OH 键的聚硅氧烷。由于 Si—OH 可形成分子间氢键



Si—OH 的突出特性之一是容易脱水缩合生成硅氧烷 (即形成 Si—O—Si 键)。



有机硅醇的反应活性取决于硅醇结构及反应条件。在 R 相同条件下, 有机硅醇的反应活性顺序为: RSi(OH)₃ > R₂Si(OH)₂ > R₃SiOH。

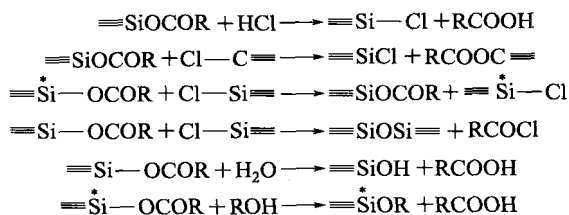
对于羟基数相同的硅醇而言, R 越大则越稳定。此外, 催化剂及反应温度对硅醇缩合反应的影响也很大。

含有 2 个或 3 个 Si—OH 键的硅醇, 在一定条件下可进一步缩聚生成线型、环状、支链状或立体结构的聚硅氧烷。由于硅与氧之间可形成 dπ-pπ 配键, 从而导致 R₃SiOH 的酸性强于相应的碳醇, 而且硅醇的酸性随烷基增大而强化。例如, Me₃SiOH 可与氢氧化钠水溶液反应生成 Me₃SiONa, 而 Ph₃SiOH 甚至可在吡啶中使用 Bu₄NOH 滴定。在一定条件下, Si—OH 可与 ≡Si—X (X 为 Cl、H、OH、OR、OAc、NH₂ 等) 发生缩合反应, 生成含 Si—O—Si 键的产物。Si—OH 还可与 H₂SO₄、H₃PO₄、H₃BO₃、PbO、(RCO)₂O 及 Ti(OR)₄ 等反应, 生成含 Si—O 键的产物。

(2) Si—OR 键 Si—OR 键的热稳定性较高, 但随烷基增大及支化度提高而下降。当苯基取代烷基后, 可提高其耐热性。如 Si(OEt)₄ 在 200~250℃ 下开始分解, 而 Si(OPh)₄ 在 400℃ 下仍然稳定。Si—OR 键在碱金属或氢氧化物存在下, 其热稳定性明显下降。Si—OR 还可被质子酸、羧酸、酸酐、卤化物、金属及其氢化物、某些官能团化合物、水及醇等所断裂, 并生成硅氧烷或相应的含硅化合物。其中, Si—OR 键的水解反应活性随 R 的空间位阻增大而降低, 并随硅原子上 OR 数的增加而提高。

(3) Si—OCOR 键 Si—OCOR 键的热稳定性低于 Si—OR 键; 如 Si(OAc)₄ 在 160℃ 下

即可分解, $(\text{PhCOO})_4\text{Si}$ 则在 90°C 下即分解。Si—OCOR 键的反应活性介于 Si—Cl 键与 Si—OR 键之间, 可被含卤化合物、水、醇等所分解, 例如:

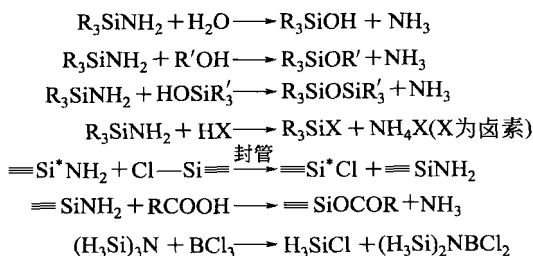


1.1.3.5 Si—N 键

Si—N 键的性质不同于 C—N 键, 实测的键距小于计算值, 这与 N 原子独对电子进入硅的 3d 轨道形成 $d\pi-p\pi$ 配键有关。从电负性观点看, $(\equiv\text{Si})_3\text{N}$ 应为强碱, 而实际上是弱碱, 且随 NMe_3 中的 Me 被硅基 $(\equiv\text{Si—})$ 取代得越多而碱性越弱, 即碱性按下列顺序递降: $\text{Me}_3\text{N} > \text{Me}_2\text{NSiH}_3 > \text{MeN}(\text{SiH}_3)_2 > \text{N}(\text{SiH}_3)_3$ 。

几种含 Si—N 键化合物的偶极矩为: $\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_3$ 为 0.67D; $\text{Me}_3\text{SiNMeSiMe}_3$ 为 0.44D; $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ 为 0.51D。

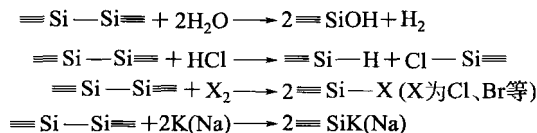
Si—N 键可被水、醇、酸、卤化物、碱金属及其氢化物等所断裂, 例如:



此外, Si—N 键还可进行缩合反应、重分配反应、消除反应及与亲电化合物、 LiAlH_4 等反应。

1.1.3.6 Si—Si 键

近 30 年来, 由于发现含 Si—Si 键化合物可用于合成新颖的有机硅化合物及制备高摩尔质量的聚硅烷而深受人们注目。Si—Si 键化合物形式上与 C—C 键化合物相似, 实质上差别很大。首先 Si—Si 键能 ($\text{H}_3\text{Si—SiH}_3$) 只有 188.3kJ/mol, 比 C—C 键键能 (344.4kJ/mol) 低得多, 说明前者稳定性较差。但当 Si 原子上的 H 被有机基取代后, 则可大大提高其热稳定性, 甚至超过相应 C—C 键化合物。如 $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ 在 400°C 下不分解, 但相应的氢代产物则稳定性很差。Si—Si 键易被碱性溶液、氯化氢、卤素及碱金属等所分解。


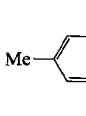
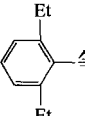


Si—Si 键还可与 C—X 键及不饱和烃等反应, 而且它也能进行热解、光解及重分配反应等。此外, 环状聚硅烷 $[(\text{R}^1\text{R}^2\text{Si})_n]$, n 主要为 4~6 还可进行开环反应、氧插入反应及取代反应等。而以 $-(\text{R}^1\text{R}^2\text{Si})_n-$ 表示的线型聚硅烷, 其摩尔质量可高达 10^6g/mol , 后者也可进行骨架重排、重分配反应、光解反应及热解反应等。

1.1.3.7 其他硅键

除上述 7 类稳定的硅键及其相应的四配位硅化合物外, 还有一类活性有机硅中间体, 包

括硅烷自由基 $R_3Si \cdot$ (R 为 H、烷基、芳基、卤素等), 硅烷阳离子 R_3Si^+ (气相, R 为 Me、 Me_3SiO 等), 硅烷阴离子 R_3Si^- (R 为 H、Me、Et、Ph、MeO、 Me_3Si 等), 硅烯 R_2Si ; (R 为 F、Cl、Br、I、Me、Ph、MeO 等; : 为未成对电子), 硅碳烯 $R_2Si=CR_2$ (R

为 Me、Ph 等), 硅杂苯 , 二硅烯 $R'_2Si=SiR'_2$ (R' 为 Me、、等),

硅氮烯 $R_2Si=NR'$ (R 为 Me、Et、Bu; R' 为 Et、*t*-BuPh₂Si 等), 硅烷硫酮 $R_2Si=S$ (R 为 Me 等), 对于上述活性有机硅中间体, 有兴趣的读者可参阅《有机硅化学》^[2]一书。

1.2 有机硅化合物命名法

有机硅化合物是指含有 Si—C 键且至少有一个有机取代基是直接和硅原子相连的化合物。如 CH_3SiH_3 、 ClH_2CSiCl_3 、 $C_6H_5SiCl_3$ 、 $C_2H_5Si(OMe)_3$ 、 $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ 、 $[(CH_3)_2SiO]_4$ 等均有机硅化合物。据此, SiH_4 、SiC、 Na_2SiO_3 及 H_3SiCN 等则属于无机硅化合物。至于正硅酸乙酯 $Si(OEt)_4$ 及聚硅酸酯等, 严格讲也应属于无机硅化合物范畴, 但因其与有机硅酸酯(即有机烷氧基硅烷)及聚有机硅酸酯性能相近, 且关系密切, 故习惯上常将它们列入有机硅化合物中。

有机硅化合物的命名有一个发展过程。当今使用的命名规则是由绍尔(R. O. Sauer)^[3]于1944年提出, 并经美国化学会进行系统化后, 由国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)于1952年发布的^[4]。本书参照中国化学会有机化学名词小组制定的“有机化学命名原则(1980)”^[5]及相关资料^[6]的规定进行命名。对有机硅化合物的某些习惯叫法也作了介绍。例如, 在中国习惯地将有机硅单体及聚硅氧烷统称为“有机硅化合物”或简称“有机硅”, 并称聚硅氧烷液体为硅油, 聚硅氧烷橡胶为硅橡胶, 聚硅氧烷树脂为硅树脂。在日本则习惯将硅树脂一词代表整个聚硅氧烷。

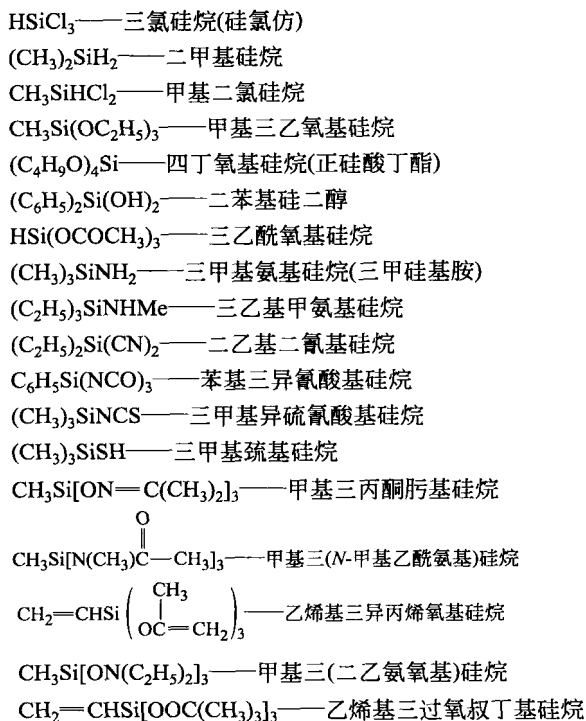
1.2.1 硅烷及其衍生物

硅烷及其衍生物是最重要的有机硅低分子化合物(单体), 可用通式 Si_nH_{2n+2} 表示。例如, SiH_4 称为(甲)硅烷, Si_2H_6 称为乙(二)硅烷, Si_3H_8 称丙(三)硅烷等。当硅烷中的 H 被一种或一种以上的其他基团取代后所得的衍生物, 则称之为相应取代基硅烷, 并可用通式: $R_nR'_mSiX_{4-n-m}$ 表示。式中, R 为 H、Me、Et、Vi、Ph、链烯基、烷芳基及芳烷基等; R' 为 H、R 等; X 为相同或不不同的可水解基团, 如卤素、烷氧基、酰氧基等。表 1-5 列出硅烷衍生物及其名称。

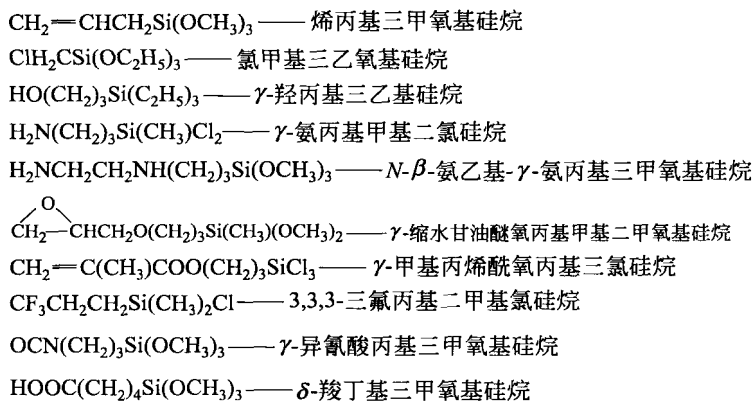
表 1-5 硅烷衍生物及其名称 (≡Si—X)

取代基	名称	取代基	名称
Si—H	(H)硅烷	Si—NCO	异氰酸基硅烷
Si—烃基(R)	烃基硅烷	Si—NCS	异硫氰酸基硅烷
Si—X(卤素)	卤硅烷	Si—SH	巯基硅烷(硅硫醇)
Si—OH	羟基硅烷(硅醇)	Si—ON—CRR'	酮肟基硅烷
Si—OR	烷氧基硅烷	Si—NHCOR	酰氨基硅烷
SiOCOR	酰氧基硅烷	Si—OCR=CH ₂	异丙烯氧基硅烷
Si—NR ₂	氨基硅烷	Si—ONR ₂	氮氧基硅烷
Si—CN	氰基硅烷	Si—OOH	过氧化硅烷

下面举例说明。



凡有机基上带有活性取代基(如不饱和烃基、卤素、羟基、氨基、氰基、异氰酸基、羧基、环氧基、甲基丙烯酰氧基等)的硅烷,统称为碳官能硅烷。碳官能基团可按有机化学命名原则命名。例如:



1.2.2 甲硅烷基衍生物

H_3Si —称为甲硅烷基。含 H_3Si —基的化合物称为甲硅烷基衍生物,并可用通式 $(\text{R}_3\text{Si})_n\text{Y}$ 表示。式中, R 为相同或不不同的有机基或表 1-5 所列基团; $n=2, 3$; Y 为表 1-6 所列内容。

1.2.3 线型聚合物

以重复的 $\text{Si}-\text{Y}$ 键为主链的线型聚合物,可用通式 $\text{R}_3\text{SiY}(\text{R}_2\text{SiY})_n\text{R}$ 表示。式中, R 为烷基、链烯基、芳基、卤素、烷氧基及酰氧基等; n 为大于等于 1 的整数。当 Y 为氧或亚