

## 行业综述

# 有机硅及其应用

尚颖

**摘要:** 本文介绍了有机硅主要产品及其应用, 以及我国有机硅行业的发展情况。

**关键词:** 有机硅; 有机硅单体; 硅油; 硅树脂; 硅橡胶; 硅偶联剂

有机硅化合物是含 Si - C 键的有机化合物。有机基通常是通过 C 键或氧、硫、氮等与硅原子结合的。有机硅主要由硅油、硅树脂、硅橡胶和硅烷偶联剂四大类组成。有机硅具有有机物和无机物的双重特性, 耐高低温、电气绝缘、耐老化、耐臭氧、阻燃、憎水、无毒无味、耐腐蚀和生理惰性等一系列优异特性。因此, 有机硅被称做为“工业味精”, 广泛应用于电子电气、轻工纺织、建筑、医疗等各种行业, 作为一种特殊的化工新材料, 深入人们日常生活的各个领域。

### 1 有机硅单体

有机硅产品很多, 品级和牌号上万种, 常用的也有 5000 多种。但其使用的原料单体却集中于几种。其中尤以二甲基二氯硅烷重要, 占有单体总用量的 90% 以上。其次有苯基氯硅烷、三甲基氯硅烷、乙基及丙基氯硅烷和乙烯基氯硅烷等。

#### 1.1 二甲基二氯硅烷

工业上生产二甲基二氯硅烷是采用直接法, 即将纯硅粉在铜催化剂存在下通入干燥氯甲烷气体, 反应温度 300℃, 反应产物冷凝得到甲基氯硅烷混合单体。温度过高会引起载体上 CH<sub>3</sub>Cl 分解, 副产

物增加。反应产物经分馏, 二甲基二氯硅烷收率达 70%。分馏后回收 98% 的 CH<sub>3</sub>Cl, 可循环使用。

每生产 100kg 甲基氯硅烷消耗蒸汽 800kg、电 35kW·h、冷却水 10m<sup>3</sup>、氮气 6m<sup>3</sup>。

#### 1.2 苯基氯硅烷

苯基氯硅烷的生产方法与二甲基二氯硅烷方法相似, 但氯苯活性相对低, 故反应温度高达 400℃, 催化剂铜含量也高, 反应产物中 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiCl 往往高于 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>。

#### 1.3 生产有机硅单体的公司

有机硅单体生产工艺复杂, 流程长, 因此, 生产集中于几个大公司: 美国 Dow Coming 公司 (300kt/a)、美国 GE (200kt/a)、德国 Waker 公司 (60kt/a)、日本信越化学 (110kt/a) 和法国 Rhone - Polenc 公司 (100kt/a)。这几家公司生产能力占世界 80% 以上。这些公司除生产单体外还有各种有机硅产品。并且国外甲基氯硅烷生产装置正向大型化、高度自动化、提高收率和质量方向发展。

### 2 硅油

硅油是一种不同聚合度链状聚硅氧烷。通常有机基团全部为甲基称为甲基硅油。常见的有机基团

还有乙基、苯基、氯氧基、氢等。硅油一般为五色或淡黄色、无味、无毒、不易挥发、无腐蚀的油状物。分子量增加则粘度增加，因此有不同粘度的硅油产品。

### 2.1 二甲基硅油

二甲基硅油是最具代表性的硅油，它是以二甲基环状硅氧烷为原料，六甲基二硅醚为止链剂，以四甲基氢氧化铵为催化剂，在 80℃ 和真空条件下进行调聚反应而生成的，要生产高粘度硅油则采用酸法。二甲基硅油的 n 数不同，粘度也不同、性质也有变化，依次分成不同品级。

二甲基硅油作为长效脱膜剂广泛应用于塑料和橡胶的成型加工、造纸工业及食品工业。在化工、制药和食品工业还用做热载体和消泡剂。作为防震阻尼材料应用于精密机械和仪器仪表。还用于化妆品的添加剂、液压油和医疗上。

### 2.2 苯甲基硅油

苯甲基硅油也是重要的一种硅油。它是将甲基苯基二乙氧硅烷在稀硫酸存在下水解，除酸后加入八甲基环四硅氧烷、二甲基四苯基二硅醚和微量的四甲基氢氧化铵催化剂进行调聚而制得。

苯甲基硅油热稳性更好，可用于各种电子电气的润滑油和大型电子电容器的浸渍剂。它作为高温润滑剂、热载体、绝缘油用于各种行业中。

### 2.3 二乙基硅油

二乙基硅油是另一种代表性硅油。它的制法是将二乙基二乙氧基硅烷和三乙基乙氧基硅烷在盐酸溶液中水解，除去酸层、中和，在浓硫酸存在下进行调聚。

二乙基硅油耐高温性和抗氧化性稍差于二甲基硅油，但耐低温性和润滑性能更好。它广泛用于各种精密仪器仪表、设备等润滑；是一种良好的脱膜剂、理想的液体绝缘材料；广泛应用于仪表工业、塑料橡胶加工成型、造纸工业、金属铸造等。

除上述三种硅油外，常用的还有甲基含氢硅油、乙基含氢硅油、有机硅扩散泵油、硅脂和有机硅表面活性剂等。

## 3 硅树脂

硅树脂是一种热固性塑料。它通常是用甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、苯基三氯硅烷、二苯基二氯硅烷等的部分混合物，在甲苯存在下进行水解成线型、环状和交联聚合物的混合物，除酸后进行进一步缩聚，形成高度交联的立体网络结构的硅树脂。

硅树脂可以加入填料，如白炭黑、石英粉、云母粉、玻纤等及催化剂，经混练、滚片等加工成有机硅模塑料。硅树脂的突出性能是它优异的热氧化稳定性。250℃ 加热 24h 后失重只有 2% ~ 8%。另一突出性能是电绝缘性能优异。它还具有优异的防水、耐潮、防腐蚀、耐臭氧和耐候性能。

有机硅树脂主要是用作绝缘漆浸渍 H 级电机及变压线圈，浸渍玻璃布及石棉制成电机套管。云母片用有机粘结制成大面积云母绝缘材料用作高压电机的主绝缘；建筑上用于防水涂料；硅树脂在塑料和橡胶加工中可做脱膜剂；还用于封装电子元件、半导体晶体管和集成电路等。其层压材料可制成 H 级垫片、线圈的绝缘体、插头、外罩、支架、叶片等。有机硅粘合剂因优异的耐高低温和绝缘性而广泛用于电子电器和机械工业。

## 4 硅橡胶

硅橡胶是有机硅聚合物的重要产品之一。它以优异的耐高低温性能而广泛应用。硅橡胶主要分为高温硫化硅橡胶和室温硫化硅橡胶。

### 4.1 高温硫化硅橡胶

高温硫化硅橡胶是分子量 40 ~ 80 万的聚硅氧烷。它是有机过氧化物引以自由基交联型的硅橡胶。先将硅生胶、补强剂、添加剂、硫化剂和结构控制剂进行混炼，然后混炼料在定型中加压成型和硫化，温度 120 ~ 130℃，最后将成型品从模具中取出，于烘箱中烘数小时，以进行下一步硫化，有机过氧化物分解挥发。补强材料 (SiO<sub>2</sub>) 多采用气相法可改进硅橡胶的硬度、耐溶剂性、降低成本。弱补强性填充剂有硅藻土、石英粉、氧化锌、氧化铁、二氧化钛等。

高温硫化硅橡胶可加工成各种型材，如胶管、胶条、胶辊、胶布等，用于航空、宇航工业，一架

波音飞机使用硅橡胶 500kg; 用于汽车工业, 一辆汽车有 500 多个硅橡胶制件; 在电子电器工业中广泛用于电脑、电话、传真机、各种电器键盘按键、绝缘子和保护罩等; 电缆工业广泛应用硅橡胶作各种软管、插管、整容、人造器官等。

主要的高温硫化橡胶品种有: 二甲基硅橡胶, 它是最早商业化品种。甲基乙烯基硅橡胶是最通用品种, 占主导地位, 使用温度  $-60 \sim 260^{\circ}\text{C}$ , 易硫化, 性能稳定, 可制做厚度大的制品。许多高性能和特殊用途的硅橡胶是以乙烯基硅橡胶为基础胶, 在航空工业、电气工业广泛应用。因无毒, 对人体生理反应小, 可做外科整形、人造心脏瓣膜、血管等。

甲基苯基乙烯基硅橡胶是分子链中引入苯基, 低温性能好, 耐寒、成本低, 耐燃、可自燃、耐辐射, 所以在宇航工业、尖端技术方面应用, 主要做密封圈、垫、管材和棒材。

氟硅橡胶耐化学品、耐溶剂、耐润滑油性能优良, 在非极性溶剂中膨胀率小, 常做与燃料油和润滑油接触的胶管、垫片、密封圈、衬里等。

腈硅橡胶分子侧链含  $\beta$ -腈乙基或  $\gamma$ -腈丙基, 极耐油和溶剂, 耐寒性优异, 可在  $-60 \sim 180^{\circ}\text{C}$  保持弹性, 可应用于航空工业, 汽车工业和石油工业做密封材料。

此外, 还有苯撑硅橡胶、乙基硅橡胶和硅氮橡胶等品种。

#### 4.2 室温硫化硅橡胶(RTV)


室温硫化硅橡胶分子量低, 有液体硅橡胶之称, 它可室温固化, 使用方便, 可填加不同的填加剂制成各种不同性能的材料。它可分单组份和双组份两种, 按硫化机理可分为缩合型和加成型。

单组份室温硫化橡胶是以接触空气中水份引发硫化的。平时将硅生胶与填料、催化剂、交链剂等各种配合剂装入密封软管中, 使用时挤出, 借助空气中水硫化。交联剂主要是甲基三乙氧基硅烷。一般  $15 \sim 30\text{min}$  可固化。单组份室温硫化硅橡胶具有良好电性能和耐化学品性能, 主要用做密封材料、粘合剂、防护涂料等。

双组份缩合型室温硫化硅橡胶是最常用的室温硫化硅橡胶。它是将硅生胶、填料、交联剂为一组份包装, 催化剂为另一组份包装, 使用时两组份混合, 发生固化, 常用交联剂是正硅酸乙酯, 催化剂为二丁基二月桂酸锡, 一般完全固化需一天。

此品种防粘性好, 适合制软模具, 可复制图案、古文物和制做精美图案。主要品种有甲基室温硫化硅橡胶、甲基嵌段室温硫化硅橡胶、室温硫化腈硅橡胶、室温硫化氟硅橡胶、室温硫化苯撑硅橡胶等, 性能有差异, 应用领域亦不同。加成型室温硫化橡胶分弹性硅凝胶和硅橡胶, 前者强度低, 后者高。硫化机理是有机硅生胶端基上的乙烯基和交联分子上的硅氢基发生加成反应。此种硫化胶无毒、机械强度高、抗水解性强, 可深度硫化, 用温度可控制硫化速度, 是国内外正在大力发展的一类硅橡胶。

#### 5 硅烷偶联剂

硅烷偶联剂结构式是  $\text{RSiX}_3$ , 其中 X 是  $\text{CH}_3\text{O}-$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  等, R 是  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、- $\text{NH}-\text{CH}_2-$

等。分子中含有亲有机和亲无机的两种官能团, 所以能将有机材料和无机材料牢固地粘合在一起, 故称偶联剂。X 基团通常数量不多, 有三官能型和二官能型两大类。制法通常是将硅氟仿和带有反应性基团的不饱和烯烃在铂氟酸催化下加成反应, 再经醇制取。

硅烷偶联剂品种牌号很多。它主要用于树脂与玻璃纤维增强时, 提高二者之间的粘合强度, 从而提高增强塑料的机械性能; 也用于其它增强材料, 也用做增粘剂。在橡胶加工上用于改进  $\text{SiO}_2$  粉和高岭土与橡胶的粘合强度。

#### 6 我国发展概况和发展前景

世界有机硅垄断性很强。世界八大有机硅生产厂产量占世界总产量 94% 以上。世界有机硅需求量 2000 年达 80 万吨。我国 60 年代开始生产, 经过几个五年计划, 已形成“单体(下转第 35 页)

## 小 知 识



含硅的化合物是组成地球地壳的基础。粘土和砂子的主要组成成分就是含硅的化合物。粘土和水可以塑制成杯、碗、盘、瓶、放在窑里烧成陶瓷器皿。砂子和石灰石、纯碱烧成熔融的玻璃，同样可以塑制成同样的物件。可是陶瓷和玻璃是无机化合物，不属于塑料，他们的分子结构是以小链为基础的，这些小链是由硅和氧的原子交互更替组成的，又通过氧原子相互结合着。在它们的分子里，除了硅和氧的原子外，还有铝、磷、钙、钠、钾等元素的原子。塑料则是高分子有机化合物，其分子是长链的分子，有的成线，有的长链上接支链，有的成网。

陶瓷和玻璃的分子组成和结构决定了它们易碎、坚硬、耐高温和不容易氧化的特点。能不能制成一种含硅的物质，它既有陶瓷和玻璃的优点，而没有它们的缺点，即使是部分的缺点，成为当时科学家们研究的热点。在这种背景下，通过化学家们不断的实验及化学工厂一个接一个的设计生产，含硅塑料应运而生。

早在 1863 年，法国化学家弗里德尔和美国化学家克拉符兹共同制得第一个有机硅化合物四乙基硅  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 。接着 1872 年，德国化学家拉登堡

制得第一个含硅的高分子有机化合物，这是由几个相同的基团键合成的一个大分子有机化合物。到 20 世纪 40 年代，英国化学教授基平经过 30 多年的实验研究，制得一系列烷基氯硅烷  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{Cl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  等等，它们很容易水解，生成一系列硅烷醇  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  等。这些硅烷醇很容易聚合，形成具有 N 个相同基团，键合成的大分子有机化合物。由于烷基数的不等，形成油状、树脂状或弹性体。它们都有很高的电绝缘性、憎水性、耐热性。基平称它们为 Silicone，是从英文硅 Silicon 而来，我们译成聚硅氧烷。其中油状的称为硅油，树脂状的称为硅树脂，弹性体常常被称为硅橡胶。其中含硅塑料通常指的就是硅树脂及一些特殊用途的有机硅弹性体。

含硅塑料在工业上具有广泛的应用。硅树脂主要用作耐热性优良的电绝缘漆和耐热、耐气候老化的涂料等。硅橡胶可以用作高空飞行的飞机门窗和其他转动部件的密封材料以及飞机、火箭发动机喷口处的耐烧蚀材料，一些特殊的有机硅弹性体还可作为医用高分子材料，制造人工心脏的瓣膜和人工胆管等。

(上接第 25 页) 集中生产、产品加工适当分散”的格局。在合成技术和产品开发方面有较大进展，我国已形成了科研、生产、应用体系，具有 5 万 t/a 的单体生产能力，并广泛应用于国民经济各个方面。

我国有机硅将继续、快速、健康地发展，加大科研投入，强化工程化研究开发，科研成果将加快转化生产力。有机氯硅烷单体生产能力将扩大，技

术经济水平提高。有机硅产品将加快更新换代速度，按市场需求不断开发新产品。

我国今后应统一规划，加强宏观调整，防止有机硅产品低水平重复建设，坚持自主开发与引进国外先进技术相结合的方针；技术密集型的新兴产业，必须领先科技进步，加大研究与开发的力度，使我国有机硅行业向世界先进水平迈进。