

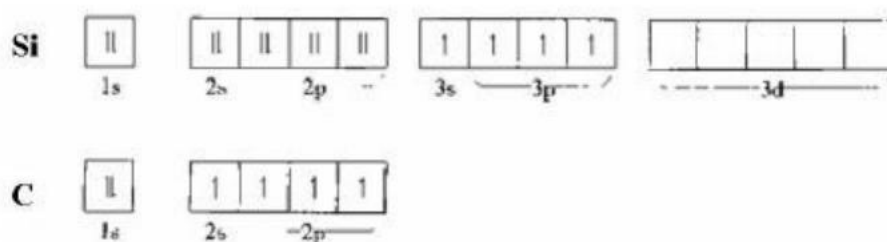
有机硅总结

目录

一、硅与碳的区别	1
二、各种硅键性质	2
三、有机硅单体	5
3.1 概述	5
3.2 有机氯硅烷单体	5
3.2 有机氯硅烷单体物化性质	6
四、硅油	7
4.1 二甲基硅油制备	7
4.2 二乙基硅油制备	8
4.3 甲基苯基硅油制备	8
4.4 甲基含氢硅油制备	9
五、改性硅油	9
5.1 聚醚改性硅油	9
5.2 氨烷基改性硅油	10
六、硅橡胶	11
6.1 硅橡胶分类	11
6.2 硅橡胶用途	13
6.3 中国硅橡胶市场份额	13
七、附录	14

一、硅与碳的区别

硅和碳同属元素周期表第IVA族元素，故具有某些相似的化学性质。但两者所处的周期不同，因而存在不少差异。主要由于电子结构不同：



硅的 14 个电子分成三层排列，而碳的 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。由于硅的核外电子比碳多，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 电子和 p 电子，它们可与电负性较高的元素 (如 F、O、Cl 等) 及电负性较低的集团 (如 H-、CH₃-、C₆H₅-等) 结合，或者同时与两类集团结合，达到共价饱和。在一般的硅化合物中，硅原子配位数为 4，轨道杂化主要为 SP³，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 $\left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Ph}-\text{Si}-\text{Ph} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right)$ ，而碳

与氧则优先形成双键 $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{Me}-\text{C}-\text{Me} \end{array} \right)$ 。在形成聚合物时，硅主要以 Si-O-Si 为主链，而碳则以 C-C-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。后者可用于增加中心硅原子的 σ 键数，还可用来形成 dπ-dπ 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。

由于硅的电负性较小，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，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。

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

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；当电负性差别很小的两种原子结合时，主要形成共价键，如 CS₂。有机硅的化合物中的大多数化合键兼具共价键与离子键的特性。

表 1-2 硅键与碳键的键能 (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着相对分子质量的增加而减弱之故。还可看出一点, 硅原子与其它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的差值, 而且取代基的种类, 大小及离子化成分都对键能有影响。

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型成分, 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 键却远活泼与 Si-H, 这就是离子型反应的缘故。

表 1-3 硅键离子性及离子化键能

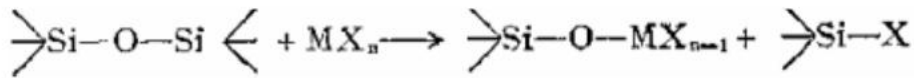
键	Si-F	Si-O	Si-Cl	Si-N	Si-Br	Si-C	Si-S	Si-I	Si-H
离子性/%	70	50	30	30	22	12	12	8	2
离子化键能/kJ·mol ⁻¹	993.3	1014.2	796.2	—	748.9	932.6	806.2	700.4	1045.2

二、各种硅键性质

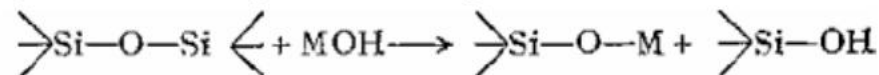
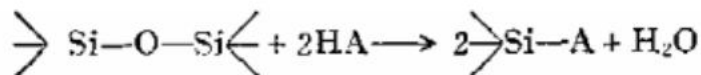
1、Si-O-Si 键

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。

Si-O-Si 键比 C-O-C 键具有更大的反应活性, 易被质子酸、碱、无机酸酐及酯、羧酸酐及酰卤、共价卤化物、碱金属、金属氢化物、金属有机化合物、碱金属氧化物、醇盐、硅酸盐、水及醇(硅醇)等所断裂。



式中 M=B, Al, Fe, Si, P, Sb 等; X=Cl, Br, I 等。



但上述试剂与有机醚则需在比较苛刻的条件下才能反应。Si-O-Si 键的上述反应活性由下列几个因素决定的: 硅原子体积比较大, 取代基很难完全屏蔽硅原子, 从而容易遭受各种试剂的进攻; 硅原子容易极化并带有正电性, 使其有可能与其它元素结合, Si-O 键本身有很大的极性, 电负性差值为 1.6, 电离度为 35%, 而 C-O-C 键的电离度只有 22%, 因此 Si-O-Si

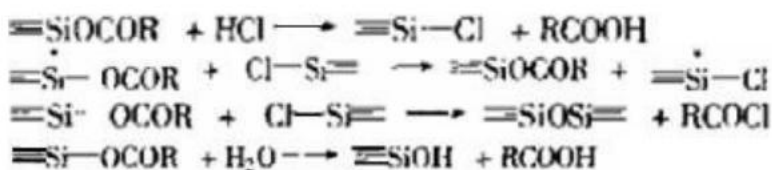
键对极性试剂的作用十分敏感。

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，可提高热稳定性。如 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 在 200-250 度下开始分解，而 $\text{Si}(\text{OPh})_4$ 在 400 度时仍稳定。Si-OR 在碱金属或氢氧化物存在下，其热稳定性明显下降。Si-OR 可被质子酸、羧酸、酸酐、卤化物、水及醇等所断裂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。

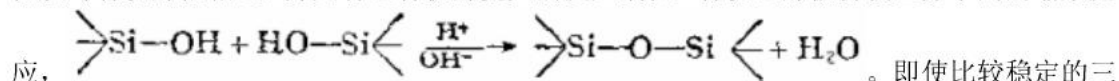
3、Si-OCOR 键

其热稳定性低于 Si-OR 键；如 $\text{Si}(\text{OAc})_4$ 在 160 °C 下即可分解， $(\text{PhCOO})_4\text{Si}$ 则在 90 °C 下即分解。Si-OCOR 键反应活性介于 Si-OR 与 Si-Cl 键之间，可被卤化物、水、醇等所分解。

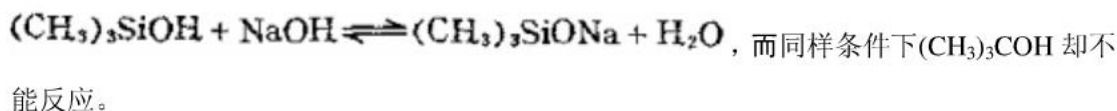


4、Si-OH 键

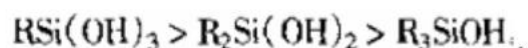
通式为 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OH})_{4-n}$ 的化合物统称为烷基羟基硅或烷基硅醇，它的结构及某些物理化学性质与有机醇很相近，并具有比有机醇更大的反应活性。有机硅醇极易发生分子间的缩聚反应，



。即使比较稳定的三有机硅醇也容易缩聚成二硅氧烷，而有机叔醇却不能缩聚成醚键。三乙基硅醇 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ 的二甲苯溶液与金属钠相互作用 20 分钟，即可全部置换出硅醇中的氢，而三乙基甲醇 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$ 与金属钠共沸 22 小时也不发生反应。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 与 NaOH 溶液作用生成钠盐：

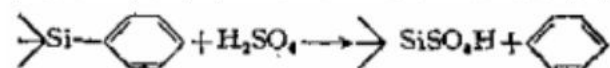


有机硅醇与有机醇的区别之一还在于前者可以同时含二个，甚至三个羟基，如二乙基硅二醇 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 。上述硅醇根据不同的反应条件，可以进一步发生缩聚反应生成线型，环状或支链结构的硅氧烷聚合物。而有机醇内的碳原子却不能同时含有二个或三个羟基，因为它们极易发生分子内脱水缩聚反应，生成酮键($\text{C}=\text{O}$)。有机硅醇的反应活性顺序为：

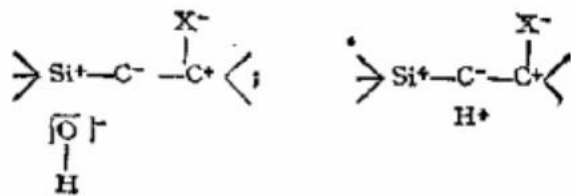


5、Si-C 键

Si-C 键的电负性差值仅为 0.7，电离度为 10%，虽有微弱的极性，但基本上属于共价键的特性。Si-C 键具有很高的热稳定性。例如，四甲基硅烷 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ 和 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$ 在赤热温度下不发生变化。由于键的极性较小，所以对它对离子性反应的敏感性不如 Si-Cl 键和 Si-O-Si 键。但它仍能够受亲核性或亲电性试剂的进攻而断裂。如，聚二甲基硅氧烷与硫酸共热时同样发现有甲基断裂现象。与硅相连的芳基对强酸十分敏感，例如：



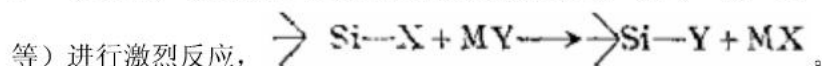
如果向与硅相连的有机基内引入电负性取代基，如卤素、羟基、羧基或氰基等，则对 Si-C 键的反应性有相当大的影响。这种化合物的 Si-C 键极易受亲核和亲电性试剂的进攻而断裂。



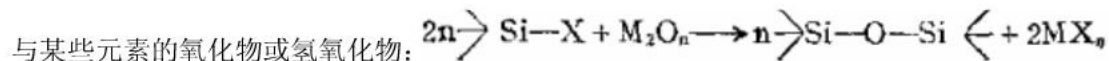
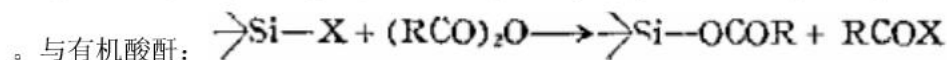
Si-C 键的稳定性还与电负性取代基的数量有关。例如， $\text{ClCH}_2-\text{Si} \leftarrow$ 基团在稀得碱溶液作用下，Si-C 键不发生断裂，生成 $\text{HOCH}_2-\text{Si} \leftarrow$ 而 $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{Si} \leftarrow$ 基团在 45℃ 水的作用下 Si-C 键断裂，生成 CH_2Cl_2 ；而三氯取代基团在室温下就能与水作用生成 CHCl_3 。

6、Si-Cl 键

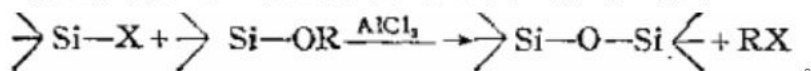
通式为 $\text{R}_n\text{SiH}_m\text{X}_{d-n-m}$ ($n=0-3, m=0-1, X=\text{卤素}, R=\text{有机基}$) 的硅化合物统称为有机卤硅烷。其中烷基（或芳基）氯硅烷是合成各种有机硅高聚物最重要的单体。Si-Cl 键具有比 C-Cl 键更大的反应活性，并与有机化合物的酰氯键相类似。Si-Cl 键的反应活性是由它的高电离度 (24%) 决定的。烷基氯硅烷能与含活泼氢的化合物（如水、醇、酚、硅醇、有机酸、无机酸等）进行激烈反应，



式中 $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $M = \text{H}, \text{Na}, \text{K}$; $Y = \text{OH}, \text{OR}, \text{NH}_2, \text{NHR}$

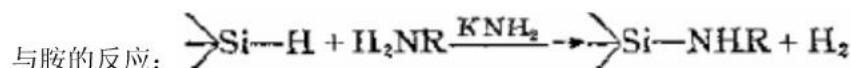
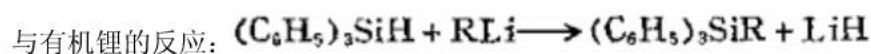
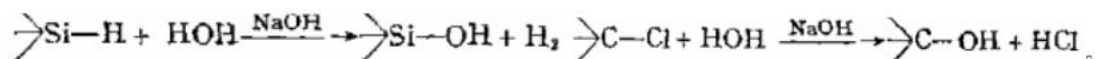


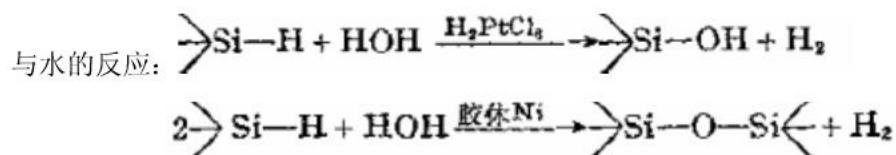
$n \text{>Si-X} + \text{M}(\text{OH})_n \longrightarrow n \text{>Si-OH} + \text{MX}$ 。在氯化铁或氯化铝存在下，可与烷基烷氧基硅烷、烷基酰氧基硅烷以及硅氧烷相互作用：



7、Si-H 键

含 Si-H 键的化合物统称为硅烷，硅烷的反应能力与相应的含 C-H 键的有机化合物截然不同，硅的电负性比氢小，而碳的电负性比氢大，因此与硅相连的氢原子带有负电荷。在一定的反应条件下，氢有可能分离出阴离子 H^- 。而 C-H 键内的氢带有正电荷。在很多情况下，Si-H 键的反应能力与 C-Cl 键相当。如：与碱水溶液的反应，





8、Si-N 键

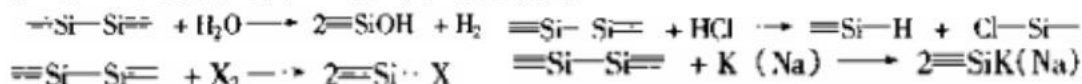
从电负性观点看 $\equiv\text{Si}_3\text{N}$ 应为强碱，而实际上是弱碱，且随 NMe_3 中的 Me 被硅基取代得越多而碱性越弱，即碱性按下列顺序递降 $\text{Me}_3\text{N} > \text{Me}_2\text{NSiH}_3 > \text{MeN}(\text{SiH}_3)_2 > \text{N}(\text{SiH}_3)_3$

Si-N 键可被水、醇、酸、卤化物、碱金属及其氢化物所断裂。



9、Si-Si 键

由于 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 ($\text{H}_3\text{Si-SiH}_3$) 的键能只有 188.3KJ/mol，比 C-C 键能 344.4 KJ/mol 低得多，所以前者稳定性较差。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 C-C 键化合物。如 $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ 在 400℃ 下不分解。Si-Si 键易被碱性溶液、氯化氢、卤素及碱金属等所分解，还可与 C-X 键及不饱和烃反应，而且还可进行热解、光解等，环状聚硅烷还可进行开环反应、插入反应及取代反应。



三、有机硅单体

根据官能团所在的位置，即按其连接的对象，可分为两大类型。一类是硅原子上同时连有官能基及未被取代的烷基，其通式为 $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ 。式中 $n=1-3$ ；R 为烷基或芳基；X 为一价的官能基，如卤素、烷氧基、羟基、酰氧基等，它们统称为硅官能有机硅烷。有机卤硅烷就是这类化合物的首要代表。另一类是在硅原子上所连得有机基中，至少有一个是不饱和的或被官能团取代了的烷基，通式为 $\text{R}'_n\text{SiX}_{4-n}$ 。式中， $n=1-4$ ，X 同上；R' 为不饱和烷基或带官能团的烷基，它们统称为碳官能硅烷。

3.1 概述

已知的有机硅单体有数千种。用于生产各种硅橡胶、硅油、硅树脂和硅烷偶联剂等有机硅产品的单体各不相同，如生产各种硅烷偶联剂需要以三烷氧基硅烷（或三氯氢硅）为基本原料；生产硅树脂要有一甲基三氯硅烷、一苯基三氯硅烷等；生产硅油、硅橡胶时则由于它们都是线形直链高分子，所以要使用二甲基二氯硅烷为原料。

由于有机硅产品有各种形态，如液态、弹性体和固态的；这些有机硅产品还带有各种特定的有机官能团，所以生产有机硅产品时涉及到的有机硅单体的种类很多，如含乙烯基、 γ -三氟丙基以及氨基、甲基丙酰氧基等。

有机硅单体已经大规模工业化生产的有硅烷偶联剂的基础原料三烷氧基硅烷（或三氯氢硅）；若干常用的硅烷偶联剂如 γ -氨基丙基三烷氧基硅烷等；生产硅树脂的苯基氯硅烷，以及氯苯基甲基二氯硅烷及甲基苯基二氯硅烷等。

但最大规模生产的是甲基氯硅烷，这是因为国内外有机硅产品中需求量最大的是硅橡胶，所以对二甲基二氯硅烷的需求量特别大，也就是对甲基氯硅烷的需求量特别大，现在全世界甲基氯硅烷的总产量已经超过 200 万吨。

3.2 有机氯硅烷单体

有机氯硅烷单体主要是指甲基氯硅烷。甲基氯硅烷的通式是 $(\text{CH}_3)_n\text{SiCl}_{(4-n)}$ ，是以化学级硅粉为原料，在铜催化剂存在下，于流化床内与氯甲烷反应生成的一甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、甲基氢二氯硅烷等同系物及少量其他化合物。

一甲基三氯硅烷是三官能单体，可以作为合成硅树脂的原料之一，但需求量有限，一般将多余的烧制成气相白炭黑；三甲基氯硅烷是单官能单体，是硅油等的封端基，在医药工业合成反应中作基团保护用；甲基氢二氯硅烷可利用其硅上的氢合成含其他基团的有机硅单体，如含乙烯基、 γ -三氟丙基的氯硅烷等，用处很大；二甲基二氯硅烷是制造硅油、硅橡胶的原料，在直接法流化床合成的甲基氯硅烷中含量达 85%。

将经过高效精密精馏得到的二甲基二氯硅烷纯品与水反应得水解物（DMC），水解物中有线形和环状的低分子聚硅氧烷，将水解物进一步精馏得到各种环体，环体中主要是八甲基环四硅氧烷（D₄），还有部分六甲基环三硅氧烷（D₃）、十甲基环五硅氧烷（D₅）等。一般生产硅油和室温硫化硅橡胶可以直接用 DMC 作原料，生产高温硫化硅橡胶则要用纯净的 D₄ 为原料，D₄ 和 D₆ 是热力学上最稳定的。

市场上出售的商品有 DMC 和 D₄，中国海关将上述的 DMC 和 D₄ 等统称为“初级形式聚硅氧烷”。税则号有：29310000；38249090 和 39100000。

3.3 有机氯硅烷单体的物化性质

有机氯硅烷单体没有国家标准，只有企业用于控制产品质量的内部控制技术指标。甲基氯硅烷中主要馏分（甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷和三甲基氯硅烷）的性质见表 1-4。蓝星化工新材料股份有限公司甲基氯硅烷质量标准见表 1-5。

表 1-4 甲基氯硅烷的性能

指标	内容		
中文名称	甲基三氯硅烷	二甲基二氯硅烷	三甲基氯硅烷
英文名称	Methyltrichlorosilane	Dimethyldichlorosilane	Trimethylchlorosilane
分子式	CH_3SiCl_3	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$
沸点, °C	66.5	70.5	57.6
熔点, °C	-90	< -86	-40
相对密度	1.28	1.07	0.85
CAS	75-79-6	75-78-5	75-77-4
物化性能	无色液体，具有刺鼻恶臭，易潮解。溶于苯、醚。熔点-90°C，相对密度 1.28，闪点-9°C	产品为无色液体，在潮湿空气中发烟。溶于苯、乙醚。熔点<-86°C，相对密度 1.07，闪点-16°C	产品为无色至淡黄色透明液体，溶于苯、甲醇。熔点-40°C，相对密度 0.85，闪点-28°C
安全数据	LC50: 2740mg/m ³ , 4 小时(大鼠吸入) 爆炸上限%(V/V): 20.0 爆炸下限%(V/V): 7.6 危险货物编号 32186	爆炸上限%(V/V): 9.5 爆 炸下限%(V/V): 3.4 危险货物编号 32186	危险货物编号 32186
用途	用于制备硅树脂等	用于制硅油、硅橡胶及织物整理剂	用作硅油的封头剂等
安全描述	该品有毒，对皮肤和眼睛有刺激性。当遇水后发生激烈的水解反应，放出氯化氢，对人体有害。该品易燃，具腐蚀性、强刺激性，可致人体灼伤。用危险化学品的分类及标志 (GB 13690-92)将该物质划为第 3.2 类中闪点易燃液体。		
储存	储存于阴凉、干燥、通风良好的库房。远离火种、热源。库温不宜超过 30°C。包装要求密封，不可与空气接触。应与氧化剂、酸类、碱类、醇类等分开存放，切		

	忌混储。采用防爆型照明、通风设施。禁止使用易产生火花的机械设备和工具。储区应备有泄漏应急处理设备和合适的收容材料
运输	铁路运输时应严格按照铁道部《危险货物运输规则》中的危险货物配装表进行配装。运输时运输车辆应配备相应品种和数量的消防器材及泄漏应急处理设备。夏季最好早晚运输。运输时所用的槽（罐）车应有接地链，槽内可设孔隔板以减少震荡产生静电。严禁与氧化剂、酸类、碱类、醇类、食用化学品等混装混运。运输途中应防曝晒、雨淋，防高温。中途停留时应远离火种、热源、高温区。装运该物品的车辆排气管必须配备阻火装置，禁止使用易产生火花的机械设备和工具装卸。公路运输时要按规定路线行驶，勿在居民区和人口稠密区停留。铁路运输时要禁止溜放。严禁用木船、水泥船散装运输

表 1-5 有机氯硅烷单体质量标准

项目	产品名称		
	一甲基三氯硅烷 M ₁	二甲基二氯硅烷 M ₂	三甲基一氯硅烷 M ₃
技术指标	一甲含量: ≥ 99% 二甲含量: ≤ 0.5%	二甲含量: ≥ 99.9%	三甲含量: ≥ 98%
性能用途	极易水解并放出氯化氢气体,有强腐蚀性。用于合成有机硅中间体和聚合物,表面处理剂等	极易水解并放出氯化氢气体,有腐蚀性。用于合成有机硅中间体和聚合物	用于合成有机硅中间体和聚合物,是重要的甲硅烷基化剂,在医药等有机合成中保护活性基团
包装储运	53 加仑铁桶包装。注意防雨淋和日光曝晒,贮于通风干燥处。按危险品贮运。		

注: 此表为蓝星化工新材料股份有限公司的标准。

四、硅油

硅油通常是指室温下保持液态的线型聚硅氧烷产品。市售硅油按其结构可细分为以下四类:

1)、烃基硅油: 即硅原子上的取代基全为烃基, 主要代表有二甲基硅油、二乙基硅油及甲基苯基硅油等。

2)、硅官能硅油: 即部分硅原子上直接连有官能团(含 Si-X 键)的硅油, 主要代表有氢硅油、羟基硅油、烷氧基硅油、乙酰氧基硅油、乙烯基硅油、氯封端硅油及氨基封端硅油等。

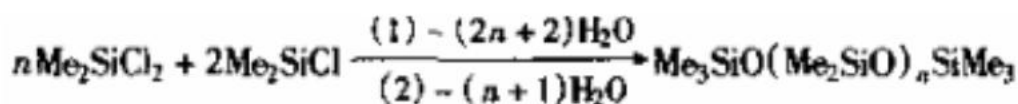
3)、碳官能硅油: 即部分硅原子上, 通过碳连有官能团(含 Si-R-X)的硅油, 主要代表有氢烷基硅油、环氧烷基硅油、甲基丙烯酰氧烷基硅油、羟烷基硅油、巯烷基硅油、羧烷基硅油、氯烷基硅油、氰烷基硅油等。

4)、非活性改性硅油: 即部分硅原子上连有非活性基团或聚合链段的硅油, 主要代表有聚醚硅油、长链烷基硅油、长链烷氧基硅油、氟代烷基硅油以及主链含有亚烷基或环硅氮烷基的硅油等。

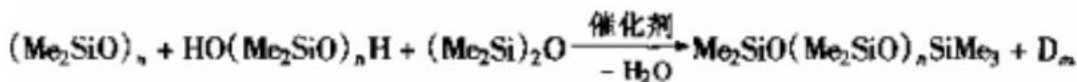
习惯上, 将前两类称为线型硅油, 后两类称为改性硅油。此外, 有人主张将液态支链型聚硅氧烷及环状聚硅氧烷归为硅油范畴。

4.1 二甲基硅油(MD_nM)制备

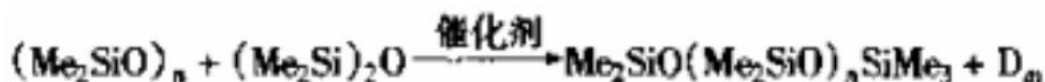
(1) Me₂SiCl₂ 与 Me₃SiCl 共水解缩合: 该法使用的原料最便宜, 但工序复杂, 腐蚀严重加之对单体纯度要求高, 即便很少量的其他氯硅烷杂质也可严重影响产品性能。



(2) MeSiCl_2 水解物 (即 $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ 与 $\text{HO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{H}$ 的混合物) 与 $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ 或 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{2.5}\text{SiMe}_3$ 催化平衡法



(3) $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ 与 $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ 或 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{1.5}\text{SiMe}_3$ 催化平衡法

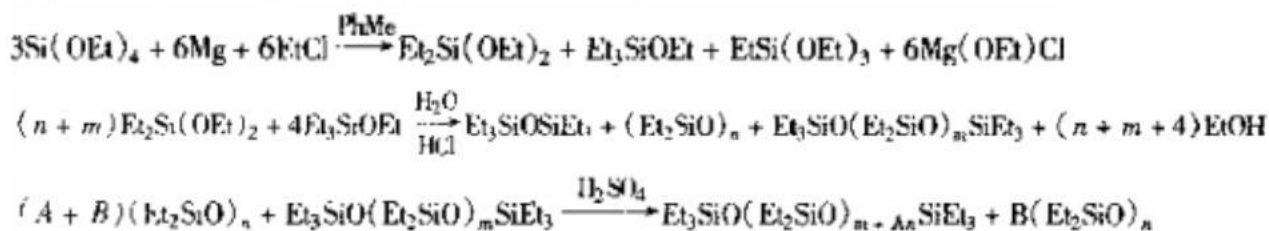


(4) $\text{HO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{H}$ 与 $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ 或 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{1.5}\text{SiMe}_3$ 催化缩聚法

4.2 二乙基硅油制备

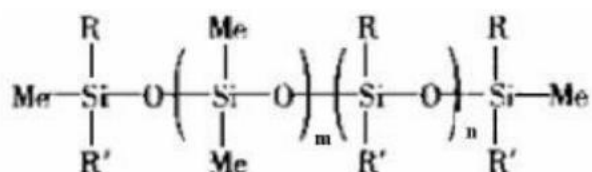
其耐高温及抗氧化性略逊于二甲基硅油, 但其耐低温润滑性及与其它合成油和矿物油的相容性优于后者, 广泛用作润滑剂、减震液、憎水剂等。同制取二甲基硅油一样通过控制链剂的用量, 可以制备不同粘度的产品。

(1) 以烷氧基硅烷为原料即从 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (正硅酸乙酯) 出发, 通过格氏反应先制成 $\text{Et}_n\text{Si}(\text{OEt})_{4-n}$ ($n=1-3$), 分馏取出 $\text{Et}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ 及 Et_3SiOEt 后, 在微量盐酸作用下, 将其共水解缩合成低聚乙基硅氧烷, 然后加入浓硫酸重排即可。



(2) 由直接法制得的乙基氯硅烷出发, 经水解缩合成低聚硅氧烷, 中和后再加入浓硫酸重排而得。

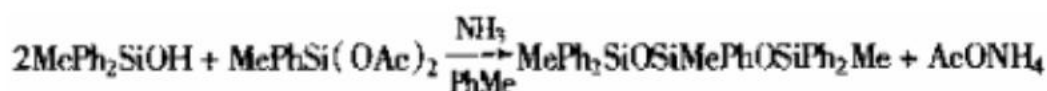
4.3 甲基苯基硅油 (固态) 制备



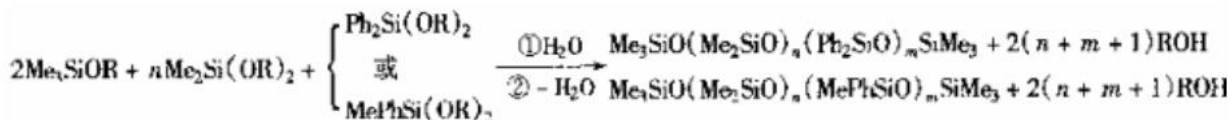
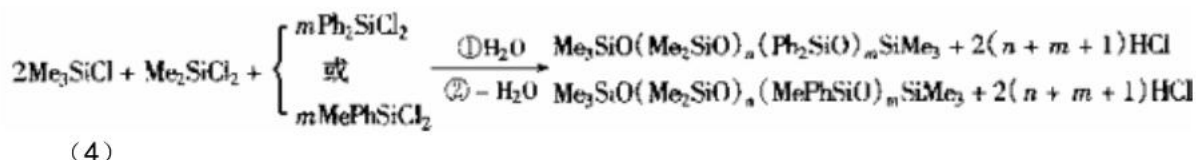
式中, R 为 Ph; R' 为 Me、Ph; $m = 0, 1, 2, 3, \dots$; $n = 1, 2, 3, \dots$.

(1) 由 $\text{MePh}_2\text{SiOEt}$ 与 Me_2SiCl_2 缩合制取 $\text{MePh}_2\text{SiOSiMe}_2\text{OSiPh}_2\text{Me}$

(2) 由 MePh_2SiOH 与 $\text{MePhSi}(\text{OAc})_2$ 缩合制取 $\text{MePh}_2\text{SiOSiMePhOSiPh}_2\text{Me}$



(3)



4.4 甲基含氢硅油制备

(1) 甲基全含氢硅油 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_n\text{SiMe}_3$: 由 MeHSiCl_2 的水解物与 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ 平衡制取。

(2) 部分含氢硅油 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m(\text{MeHSiO})_n\text{SiMe}_3$: 由 MeHSiCl_2 、 Me_2SiCl_2 、 Me_3SiCl 水解缩合制取。

五、改性硅油

5.1 聚醚改性硅油

聚醚改性硅油简称聚醚硅油, 系由性能差别很大的聚醚链段与聚硅氧烷链段, 通过化学键连结而成, 亲水性的聚醚链段赋予其水溶性, 疏液疏水性的聚二甲基硅氧烷链段赋予其低表面张力。因此作为表面活性剂, 有机类产品无法与其比拟, 纯硅氧烷也相形见拙。聚醚硅油已广泛用作聚氨酯泡沫匀泡剂, 乳化剂, 个人保护用品原料, 涂料流平剂, 织物亲水, 防静电及柔软整理剂, 自乳化消泡剂, 水溶性润滑剂及玻璃防雾剂等。已成为改性硅油中产量最大的一个产品。

聚醚链段与硅氧烷链段之间的连结有两种方式, 即 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 键或 $\text{Si}-\text{C}$ 键连结, 前者不稳定, 易被水解, 称为水解型; 后者对水稳定, 称为非水解型。

聚醚改性硅油的制备

其制备原料主要是硅官能型硅油或碳官能型硅油与聚醚(环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物)

5.1.1 水解型聚醚改性硅油的制备, 主要有两种方法

① 烷氧基硅油与单烷氧基聚醚反应

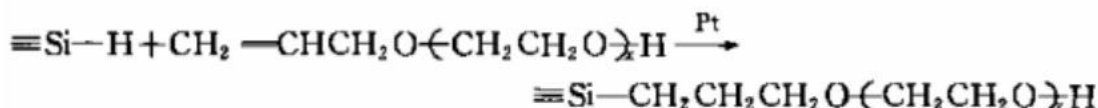


② 含氢硅油与单烷氧基聚醚反应

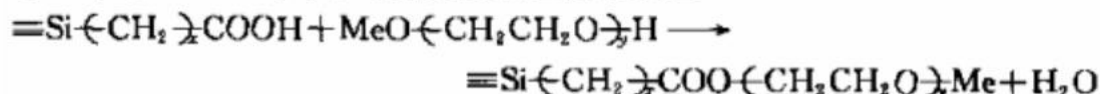


5.1.2 非水解型聚醚改性硅油的制备, 该类型硅油耐水解性好, 性能稳定, 应用较广, 三种制备方法

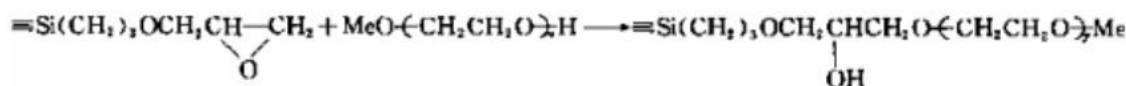
① 含氢硅油与不饱和聚醚硅氢加成



② 含羧基硅油与单烷氧基聚醚发生酯化反应

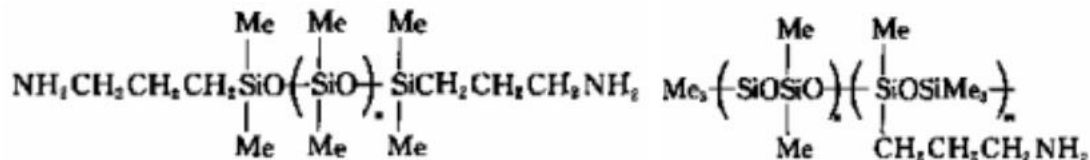


③ 含环氧基硅油与单烷氧基聚醚反应



5.2 氨烷基改性硅油

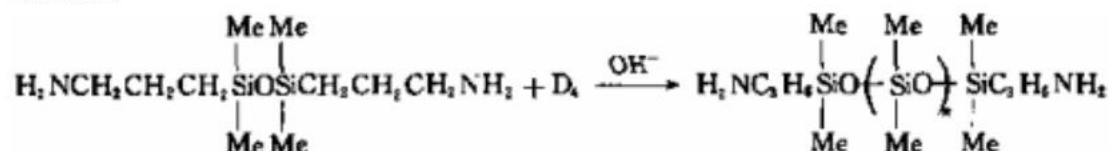
氨烷基改性硅油可以看做是甲基硅油中的甲基部分被氨烷基所取代的硅油,氨烷基可为伯胺、仲胺、叔胺、芳胺等,最常见和最常用的是氨丙基改性硅油,氨丙基在聚硅氧烷的端基或在侧基,其结构可描述:



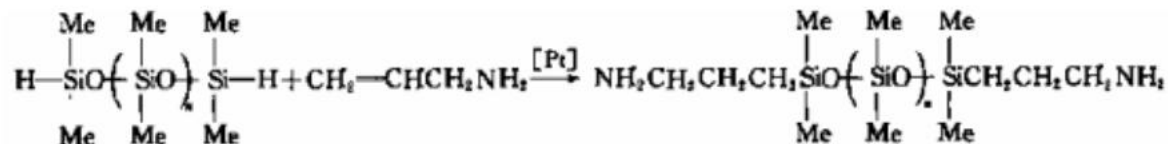
氨基极性很强,反应性高,具有吸附性、相容性及易乳化性。用作纤维后整理剂,可与纤维表面的活性基发生相互作用,提高耐洗性,赋予织物润滑、柔软、防皱、穿着舒适等特性,是很好的柔软剂。

5.2.1 端基含氨丙基改性硅油

(1) 碱催化平衡法 由D₄和1,3-二氨丙基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷在碱催化剂下平衡聚合而得:



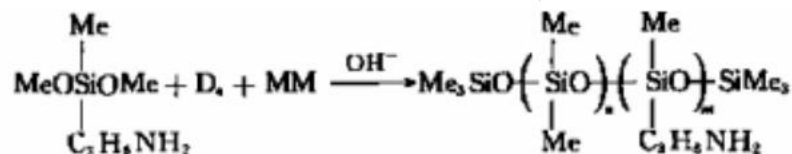
(2) 硅氢加成法 由氢封头硅油与烯丙胺在铂催化下发生硅氢加成反应制得:



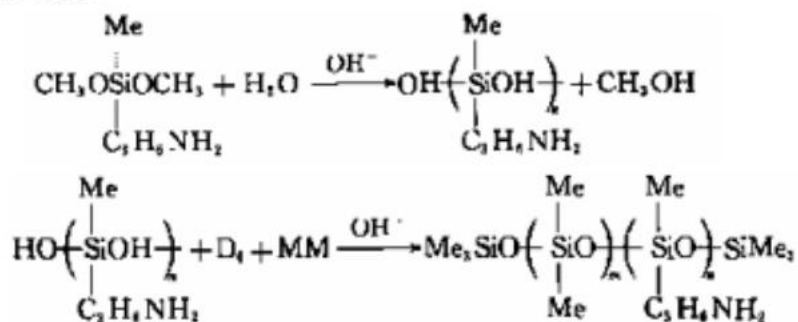
为防止副反应需将烯丙胺的氨基进行保护。

5.2.2 侧基含氨丙基改性硅油

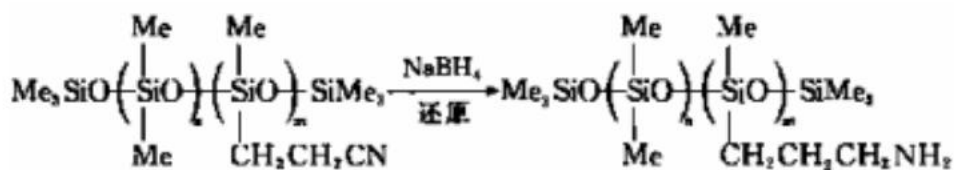
(1) 从甲基氨丙基二甲基硅烷出发 其与D₄和MM用碱催化剂共催化平衡反应制得:



(2) 从甲基氨丙基二甲基硅烷水解物出发 将水解物与D₄和MM用碱催化剂共催化平衡反应制得:



(3) 从氰乙基硅油出发 将氰基在还原剂下还原而得:



六、硅橡胶

6.1 硅橡胶产品分类

硅橡胶可分为高温硫化硅橡胶、室温硫化硅橡胶和液体硅橡胶三大类。见表 1-6。

表 1-6 硅橡胶种类

种类	产品	用途
高温硫化硅橡胶 (HTV)	二甲基硅橡胶	按键
	甲基乙烯基硅橡胶	电子电器灌封
	甲基苯基乙烯基硅橡胶	电器绝缘部件
	氟硅橡胶	阻燃
	腈硅橡胶	电线电缆
	苯基橡胶	密封胶
室温硫化硅橡胶 (RTV)	单组分 (脱醇、醋酸、酰胺、丙酮型等)	涂料 散热片
	双组分 (脱醇、氨水、羟胺型)	屏蔽垫片 模具胶
液体硅橡胶 (LSR)	单组分、双组分加成型	模具胶、垫片

6.1.1 高温硫化硅橡胶

高温硫化硅橡胶是有机硅产品中最重要的一类,是高分子量的聚硅氧烷(分子量一般为 40 万~80 万)。它有二甲基硅橡胶、甲基乙烯基硅橡胶 (VMQ)、甲基苯基乙烯基硅橡胶和氟硅橡胶等种类,其中甲基乙烯基硅橡胶是 HTV 中最主要的品种。一般要用过氧化物高温下硫化,俗称高温胶。

1) 二甲基硅橡胶

二甲基硅橡胶是投入商业化生产最早的一类硅橡胶,可在 $-60\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内保持良好的弹性,耐老化性能好,但由于二甲基硅橡胶硫化活性低,用于制造厚制品时,硫化困难,内层易起泡且高温压缩永久变形大,目前已被甲基乙烯基硅橡胶所取代。

2) 甲基乙烯基硅橡胶

由于硅橡胶大分子结构中引入少量乙烯基可大大改善硅橡胶的硫化加工性能在国内外硅橡胶的生产中占主导地位。它除具有二甲基硅橡胶一般特性外,还具有较宽的使用温度范围,可在 $-60\sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内保持良好弹性,它比二甲基硅橡胶容易硫化,具有较小的压缩永久变形,较好的耐溶剂的膨胀性和耐高压蒸汽的稳定性以及优良的耐寒性等,而且又因为采用活性较低的过氧化物进行硫化,从而减少了硫化时产生气泡及橡胶稳定性差的弱点。故一般用甲基乙烯基硅橡胶可制备较厚的制品。

近年来不断涌现的各种高性能和特殊用途的硅橡胶,大都是以乙烯基硅橡胶为基础胶,例如高强度硅橡胶、低压缩永久变形硅橡胶、不需后硫化硅橡胶、耐热导电硅橡胶和医用硅橡胶等。甲基乙烯基硅橡胶在航空工业上,广泛用作垫圈、密封材料及易碎、防震部件的保护层;在电气工业中可作电子元件等高级绝缘材料,耐高温电位器的动态密封圈,地下长途通信装备的密封圈;在医学上,由于甲基乙烯基硅橡胶对人体的生理反应小、无毒,故用作外科整形、人造心脏瓣膜等。

3) 甲基苯基乙烯基硅橡胶

甲基苯基乙烯基硅橡胶是在甲基乙烯基硅橡胶的分子链中引入甲基苯基硅氧链节或二苯基硅氧链节而得的产品。

在聚硅氧烷的侧基上引入苯基，由于破坏了二甲基硅氧烷结构的规整性，大大降低了聚合物的结晶温度，扩大了该聚合物材料的低温应用范围。因此，甲基苯基乙烯基硅橡胶除了具有甲基乙烯基硅橡胶所有的压缩永久变形小、使用温度范围宽、抗氧化、耐候、防震、防潮和良好的电气绝缘性能外，还具有卓越的耐低温、耐烧蚀和耐辐照等性能。这些性能随分子链中苯基含量的不同而有所变化，一般来说，苯基含量（苯基与硅原子之比）在 5%~10% 时称低苯基硅橡胶，它具有独特的耐寒性能，在 -70~-100℃ 仍能保持橡胶的弹性，是所有橡胶中低温性能最好的一种。苯基含量 20%~40% 时称中苯基硅橡胶，它具有卓越的耐燃特性，一旦着火可以自熄。苯基含量在 40%~50% 时称高苯基硅橡胶，它具有优异的耐辐射性能。一般说来，随着苯基含量的增加，硅橡胶分子链的刚性逐渐增大，硅橡胶的耐低温性能逐渐下降，但随着苯基含量的增加，提高了硫化胶的耐燃性和耐辐照性。

甲基苯基乙烯基硅橡胶是宇航工业、尖端技术和国民经济其它部门的重要材料之一，可供制做各种模压和挤出制品用作航空工业的耐寒橡胶和用于耐烧蚀、耐热老化或耐辐射部位的密封圈、垫、管材和棒材等。

4) 氟硅橡胶

氟硅橡胶是指含有 γ -三氟丙基甲基聚硅氧烷链节的硅橡胶。氟硅橡胶具有优良的耐化学物质、耐溶剂和耐润滑油性能，此种硅橡胶在极性溶剂中的膨胀率小，耐寒性及热稳定性好，抗着火性也好，故在飞机、火箭、导弹、宇宙飞行、石油化工中用作与燃料油和润滑油接触胶管、垫片、密封圈、燃料箱衬里等，也可用于制造耐腐蚀的衣服、手套以及涂料、粘合剂等。

5) 腈硅橡胶

由于聚合物分子侧链中含有 β -腈乙基或 γ -腈丙基强极性基团，大大增加了分子链间作用力，提高了耐油、耐溶剂性能。同时，由于引入一定量的腈烷基，破坏了聚合物结构的规整性，也大大改善了耐寒性。腈烷基的类型及其含量，对性能影响很大，如含有 7.5 克分子% γ -腈丙基的硅橡胶，低温性能与低苯基硅橡胶相似（玻璃化温度为 -114.5℃），耐油性比苯基硅橡胶好。随 γ -腈丙基含量增加至 33 克分子%~50 克分子%，耐寒性降低，耐油性改善。用 β -腈乙基代替 γ -腈丙基能提高腈硅橡胶的耐热性，可耐 250℃ 热空气老化。

腈硅橡胶的主要优点是耐油和耐溶剂的性能优异，可在 -60~180℃ 的范围内保持弹性，因此，可做成耐油橡胶制品用于航空工业、汽车工业和石油工业上；也可作为高性能飞行器的环境密封剂及油箱密封剂，在 -54℃ 至 200℃ 以上能保持密封。腈硅橡胶可用普通设备进行加工。

6) 苯撑硅橡胶

苯撑硅橡胶的主要特点是具有优良的耐辐射性能，其耐辐射性能为通用的甲基乙烯基硅橡胶的 10~15 倍，为高苯基硅橡胶的 5~10 倍，因此，可用于宇航工业、原子能工业和核反应堆等作为耐高能辐射的电缆、护套、垫圈以及热收缩管等。

6.1.2 室温硫化硅橡胶 (RTV)

室温硫化硅橡胶一般包括有：单组分室温硫化硅橡胶和双组分室温硫化硅橡胶。

单组分室温硫化硅橡胶（简称 RTV-1 胶）是含有遇湿气能水解的乙酰氧基、肟基等基团的低分子聚硅氧烷。是硅橡胶中主要产品之一。通常由基础聚合物、交联剂、催化剂、填料及添加剂等配制而成。产品包装在密封软管中，使用时挤出，接触空气后能自行硫化成弹性体，使用极为方便。硫化胶能在 -60~200℃ 温度范围长期使用，具有优良的电绝缘性能和化学稳定性，能耐水，耐臭氧，耐气候老化，对多种金属和非金属材料有良好的粘接性。

大量用于建筑物接缝密封，幕墙以及高层建筑等新型建筑形式的粘接密封等，也用于公路及机场跑道接缝密封。

双组分室温硫化硅橡胶（简称 RTV-2 胶）是以低分子端羟基聚硅氧烷（107 胶）与其他活性物质之间在催化剂存在下的缩合反应为特征，于室温下即可交联成为弹性体的硅橡胶，使用上没有 RTV-1 胶方便，但其组分比例富于变化，一个品种可以得到多种规格性能的硫化制品，因而被广泛用于电子电器、汽车、机械、建筑、纺织、化工、轻工、印刷等行业作绝缘、封装、嵌缝、密封、防潮、抗震及制作辊筒的材料。此外，由于 RTV-2 具有优异的脱模性，因而作为软模材料大量用于文物、工艺品、玩具、电子电器、机械零件等的复制和与制造。在医疗卫生行业，主要用做各种假体、印模材料等。

6.1.3 液体硅橡胶（LSR）

液体硅橡胶是指一个组分为端乙烯基的低分子聚硅氧烷和另一个端基为氢的低分子聚硅氧烷组分子于铂催化下在略高于室温的温度下能起加成反应成为高分子的弹性体。一般可以将两个组分用注射成型方法（称为反应注射成型、RIM）生产制品，因为反应速度快，能大批量生产效率极高。

主要用作各种电子元器件及电气设备的涂覆，包封材料绝缘、防潮、防震；作为半导体器件的表面保护材料；也可作为密封填料及弹性粘接剂等。

2006 年中国 LSR 消费量在 2 万吨，主要用于模具胶和垫片等。

有机硅在中国的应用已很广泛，数量和品种持续增长，应用领域不断拓宽，2006 年中国硅橡胶（高温硫化硅橡胶和室温硫化硅橡胶）消费量达到了 34 万吨。其中高温硫化硅橡胶消费量为 13 万吨，占硅橡胶总消费量的 38%。

6.2 硅橡胶的用途

（1）HTV

中国的 HTV 主要用于按键胶、电线电缆和汽车等领域，其中按键胶消耗一半以上的 HTV，2006 年中国 HTV 消费量为 13 万吨，按键胶就消费 7 万吨。

（2）RTV

RTV 主要应用于粘接密封剂、灌封材料和模具，其中用量最大的是应用于建筑及装饰市场的密封剂产品（俗称“玻璃胶”），主要用于如玻璃幕墙以及高层建筑等新型建筑形式的粘接密封要求。

除了建筑用密封胶以外，RTV 还用于航空航天、核电站、电子、机械、汽车等行业的密封材料，用于电子元器件灌封的有机硅灌封材料，用作软的有机硅模具胶等。

近年来，中国对室温硫化硅橡胶的需求强劲，主要因为是中国建筑业的迅猛发展，2006 年中国室温硫化硅橡胶消费量约 19 万吨。

（3）LSR

2006 年中国 LSR 消费量 2 万吨，主要用于模具胶和垫片等领域。

6.3 中国各种硅橡胶市场份额

2006 年中国硅橡胶总消费量为 34 万吨，其中 HTV 消费量占全国硅橡胶总消费量的 38%；RTV 占 62%。其具体市场份额见表 1-7。

表 1-7 2006 年中国硅橡胶市场份额

单位：万 t，%

种类	应用领域	消费量	市场份额
RTV	建筑密封胶	13	38.3
	涂料	1	2.9
	模具胶	3	8.9
	其他	2	5.9

HTV	按键	7	20.5
	电子电器灌封	2	5.9
	电线电缆	1	2.9
	密封胶	0.5	1.5
	其他	2.5	7.3
LSR	模具胶等	2	5.8
合计		34	100

注：数据来自中国化工信息中心。

七、附录

制备硅氧烷中间体的氯硅烷及其纯度

硅烷	纯度/%	中间体	用途
Me_2SiCl_2	99.95	D4	混炼(加热硫化)硅橡胶
Me_2SiCl_2	99.9	$\text{D}_n, \text{HO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{H}$	室温硫化硅橡胶, 硅油等
Me_3SiCl	99	MM	硅油, 硅橡胶, MQ树脂
MeSiCl_3	99	带 T 链节硅氧烷	硅树脂, 硅油
MeSiHCl_2	99	$(\text{MeHSiO})_4,$ $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_m\text{SiMe}_3$	硅油, 硅橡胶, 硅树脂
Me_2SiHCl	99	$\text{HMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{H}$ 等	硅油, 硅橡胶, MQ树脂
ViSiCl_3	99	带 T 链节硅氧烷等	硅树脂, 偶联剂
MeViSiCl_2	99	$(\text{MeViSiO})_4$ 等	硅橡胶, 硅树脂
MeViSiCl	99	$\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi}$	硅橡胶, MQ树脂
PhSiCl_3	98	带 T 链节硅氧烷	硅树脂
Ph_2SiCl_2	98	$(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ 等	硅油, 硅橡胶, 硅树脂
MePhSiCl_2	98	$(\text{MePhSiO})_4$ 等	硅油, 硅橡胶, 硅树脂
MePh_2SiCl	98	$\text{MePh}_2\text{SiOSiPh}_2\text{Me}$	硅油, 硅橡胶, 硅树脂
$\text{Me}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiCl}_2$	98	$\text{Me}[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}]_3$	硅油, 硅橡胶
$\text{Me}[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{SiCl}_2$	98	$[\text{Me}(\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6)\text{SiO}]_3$	改性硅油
$\text{Me}[\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}(\text{CH}_2)_3]\text{SiCl}_2$	98	环状或线状硅氧烷	改性硅油
$\text{Me} \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_1 \end{array} \right] \text{SiCl}_2$	98	环状或线状硅氧烷	改性硅油
$\text{Me}[\text{CH}_2=\text{CMeCOO}(\text{CH}_2)_3]\text{SiCl}_2$	98	环状或线状硅氧烷	改性硅油
$\text{Me}[\text{HS}(\text{CH}_2)_3]\text{SiCl}_2$	98	环状或线状硅氧烷	改性硅油

聚硅氧烷链节标记

链节名称	结构式	简写式	符号	官能度
三甲基硅氧	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$	M	1
二甲基硅氧	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Me_2SiO	D	2
甲基硅氧	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\text{MeSiO}_{1.5}$	T	3
四硅氧	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	SiO_2	Q	4
甲基二苯基硅氧	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\text{MePh}_2\text{SiO}_{0.5}$	M'	1
甲基氢硅氧	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	MeHSiO	D'	2
苯基硅氧	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\text{PhSiO}_{1.5}$	T'	3

聚硅氧烷名称, 标记及简称

化学名称	结构式	简写式	俗称
八甲基环四硅氧烷	$ \begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{Me}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{Me} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Me}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{Me} \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array} $	D4	二甲基环(四)体
2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四苯基-环四硅氧烷	$ \begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{Ph}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{Ph} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Ph}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{Ph} \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array} $	D'4	甲基苯基环(四)体
六甲基二硅氧烷	$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$	MM	甲基双封头
十甲基四硅氧烷	$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_2\text{SiMe}_3$	MD ₂ M	甲基线状四聚体
1,1,3,5,5-五甲基-1,3,5-三苯基三硅氧烷	$ \begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \quad \\ \text{Ph}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{Ph} \\ \quad \quad \\ \text{Me} \quad \text{Ph} \quad \text{Me} \end{array} $	M'D'M'	甲基苯基硅油
α, ω -羟基二甲基硅氧烷	$\text{HO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{H}$	HOD_nH	羟基封头二甲基硅油
α, ω -双三甲硅氧聚(二甲基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷)	$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n(\text{MePhSiO})_m\text{SiMe}_3$	$\text{MD}_n\text{D}'_m\text{M}$	三甲基封头 甲基苯基硅氧烷
聚(二甲基硅氧烷二苯基硅氧烷)	$\sim(\text{Me}_2\text{SiO})_n(\text{Ph}_2\text{O})_m\sim$	$\sim\text{D}_n\text{D}'_m\sim$	聚甲基苯基硅氧烷
聚苯基硅氧烷(聚苯基硅倍半氧烷)	$(\text{PhSiO}_{1.5})_n$	T'_n	苯梯硅氧烷