

# 有机硅材料的现状与展望

章 基 凯

(上海树脂厂, 上海)

**提要** 本文从生产发展、生产技术、市场、技术开发等方面的动态, 阐述有机硅材料工业现状, 并预测今后发展方向和在信息社会中的地位与作用。

**关键词** 有机硅、硅橡胶、硅树脂、硅油、硅偶联剂、硅氧烷、氯硅烷

有机硅材料是20世纪40年代才投入市场的一种新型合成材料, 在它的组成中既有无机硅氧烷, 又有有机基团, 是一种典型的半无机高分子。正是这样的半无机高分子结构特点使它成为特种高分子材料, 具有其它材料不能同时具有的安全性、阻燃性、介电性、可靠性和生理惰性等一系列优良性能。

有机硅材料可以根据需要, 设计出各种不同分子结构以满足各行各业不同场合下使用要求, 可以采取下列途径。

## 1. 变换硅氧烷分子结构

例如: 变换分子的大小、形状(线状、分支状、交联密度)等。

## 2. 改变结合在原子上的有机基团

例如: 烷基(甲基、乙基、多碳基)、苯基、乙烯基、氨基、氟烷基、聚醚基、聚酚基、氨烷基、缩水甘油基等。

## 3. 选择不同固化方法

例如: 有机过氧化物固化、脱氢反应、脱水反应、加成反应、脱醇反应、脱酮肟反应、紫外光固化、电子束固化等。

## 4. 采用有机树脂改性(共聚、混合)

例如: 环氧、醇酸、聚酯、丙烯酸酯等。

## 5. 选择不同填料

例如: 金属皂、二氧化硅、炭黑、氧化钛、氧化铁、氧化铈等。

## 6. 选择各种不同二次加工技术

例如: 乳液、溶液脂、混炼胶、胶粘带等。

## 7. 采用各种共聚技术

例如: 本体聚合、嵌段聚合、乳液聚合等。

30多年来, 国外有机硅已开发了二千多个品种, 通常使用一千种左右。它包括硅油、硅橡胶、硅树脂、硅偶联剂及其二次加工产品, 从而满足了各行各业对有机硅产品的要求, 有机硅的数以百计的用途, 几乎给每一个工业部门均留下深刻印象。

## 有机硅材料工业现状

### 1. 发展概况

有机硅生产始于1943年美国道康宁(D. C.)公司, 1947年美国通用电器公司(G. E.)成功使用直接生产法生产了有机氯硅烷。进入50年代, 联邦德国、英国、日本、法国、苏联、民主德国和我国等相继建厂投产。西方各国的技术主要来自D. C. 和G. E.。现在各主要公司产品牌号达1000~2000种之多, 生产甲基氯硅烷流化床的最大直径已超过2.5m。表1列出当今世界有机硅生产厂家及其生产能力的预计。

1985年国外聚硅氧烷的生产能力为45万吨左右, 折合单体约90万吨。

表 1 主要有机硅生产厂家 (1985年)

国 家	厂 家	生产能力 (万吨硅氧烷)
美国	Dow Corning	7.2
	General Electric	>6.0
	Union Carbide	~4.0
	Sws Silicone	<2.0
	Pertarch Systems	<0.1
联邦德国	Waeker	~3.6
	Bayer	~3.7
英国	Dow Corning	~4.5
	ICI	~2.5
日本	信越	~4.14
	东芝	~1.0
	东丽	~1.0
法国	Rhone-Poulenca	~4.0
苏联	坦可夫	~2.5
民主德国	宁希里茨	~1.0
巴西	Dow Corning	~1.2
比利时	B.P.Chemica	~0.3
印度	Eico Products	~0.1

## 2. 生产技术动向

近10年来各国有机硅发展的共同特点是：甲基氯硅烷的生产采用单机年产5万吨以上的流化床；中间体和聚合物的生产竞相采用连续化、自动化新技术。

硅单体是有机硅产品的基础，国外多数采用集中生产硅单体，分散有机硅产品加工，国外最小硅单体生产为万吨级以上。有机硅生产水平的高低，相当程度上由单体的生产技术来反映，甲基单体流化床的生产规模60年代为1.5万吨/年台，80年代为5万吨/年台。以美国为例，硅单体达100个，产量30万吨，氯甲烷利用率达1.2吨硅单体/吨氯甲烷，铜利用率达330吨单体/吨铜，二甲基二氯硅烷含量~80%。苯基硅单体产量170吨/年。乙烯基硅单体采用先进加成法生产，产量达百吨级/年，单体采用泡罩、筛板等塔型组合单元，年处理能力达万吨级，二甲基二氯硅烷纯度>99.95%。国外流化床的

反应热已全部利用，分馏时的回流比只有80:1，能源消耗已降得相当低。氯硅烷采用先进的恒沸酸环路方法进行连续水解。氯化氢的回收率>90%，在硅单体生产中，国外已普遍采用在线工业色谱仪、电视及微机连续监控生产过程。环境监测方面采用红外控测空中微量氯甲烷含量，灵敏度高达1ppm；聚合物和二次加工有机硅产品中连续化水平不断提高，生产效率越来越高。如美国D. C.公司的Gerroltom厂年产甲基单体超过10万吨，还设有硅粉加工、氯甲烷合成、单体分馏、水解、硅油及乳化等生产工序，而全厂只有170人，其中40人从事研究，46人从事维修。

有机硅产品目前已用于家用电器、纤维、汽车、飞机、船舶、建筑、医疗等40多个工业部门，并结合这些用途开发了具有各种形态特性的产品，各国投入不少人力物力，成立了很多应用技术研究中心，大力开展应用研究，应用技术方面文献量占有机硅文献总和的85%左右，可见应用技术在有机硅产品发展中的重要地位。

有机硅具有耐热性、氧化稳定性、低温特性、耐候性（光、臭氧、放射性）、电气特性（绝缘性、耐电晕性）以及表面特性（脱模性、憎水性、消泡性）使得有机硅应用前景十分宽广并已深入各领域。作为耐热电气绝缘性材料的有机硅由于其表面特性使用范围进一步扩大，赋予其粘接性、导电性和导热性等功能后，应用更加多样化。近来，有机硅热稳定性也引起人们的注意，已研究用硅油作热载体代替多氯联苯作变压器油、电容器油。日本已在新干线铁道的变压器中采用。在食品包装、吸管等方面也开始用硅橡胶制品，在化妆品方面有机硅也正在增长，在医疗保健方面预期也将扩大。

## 技术开发动向

在新产品开发方面，已实现品种系列

化、性能品种多样化,进而满足了不同的应用要求。目前品种牌号达1500~2000个,并不断更新换代,展现了有机硅品种发展的生命力。特别值得一提的是有机硅工业发展也不同于通用合成材料,通用合成材料从原材料到制造工艺,是以大型生产技术及产品加工技术为重点发展的,而有机硅发展则是以产品开发为中心的。在技术开发中各国特别重视有机硅应用技术新领域、新技术开发。由于有机硅产品更新快,要维持每年10~15%这样高的增长率,就必须不断开发新产品、新用途(市场服务),在硅和非硅产品竞争中去占领市场,同时要不断淘汰性能不能适应竞争的老产品,发展性能更好、更有竞争力的新产品。

近10年来,有机硅虽然开发了多种多样的产品,但归纳起来其技术开发方向主要在以下3个方面。

### 1. 交联方式的进展

有机硅树脂和室温硫化硅橡胶的交联方式传统是利用无腐蚀、快干性能均优的产品。

最近以快固化、节能为目的,正在研究靠紫外线和电子束固化的交联方式。

### 2. 聚合物的改性

在硅氧烷的主链上不仅能结合甲基和苯基,也能导入其它各种有机基,结构中含有长链烷基和有机官能团(氨基、羟基、氰基、巯基等)的硅油已被合成成功,称为改性硅油。它表现了与甲基或甲基苯基硅油不同的特殊的表面活性。例如:单组份湿空气固化的氨基硅氧烷在湿空气中交联,而在水中又可恢复其不交联态,将其喷在头发上,然后喷水雾,即可使发型定型。引入聚酰亚胺的有机硅涂料用作半导体结点涂料及钝化膜使用,表现出优越的耐热性、电性能及耐湿性。作为硅偶联剂合成的主要有氨基丙基三烷氧基硅烷和氨基硅氧基硅烷、3-(3-甲基丙烯酰基-2-羟丙基)氨基丙基三乙氧基硅烷,

其应用效果十分显著,新的应用还要不断开拓。引入含硫基团巯基烷氧基硅烷和乙烯基硅烷的化合物可在紫外光照射下固化,用作脱模剂。

近年来甲硅烷基化试剂(硅烷化技术)在有机合成中甚为活跃,它可用于官能团保护、变换官能团及参加有机合成反应。硅烷化技术使许多原来难以实现的有机合成反应得以进行,因此,导致了人们合成含有各种不同键的有机硅化合物的兴趣。如合成含硅-碳键、硅-氮键、硅-卤键、硅-氧-碳键、硅-氢键和硅-硅键的化合物。

用有机硅改性的有机树脂的研究更加广泛和深入进行。与醇酸树脂、聚氨酯、环氧树脂等反应后得到改性的有机硅树脂作为涂料载体。例如:联邦德国瓦克公司研制的*m*-聚合物涂料354 S和356 S开始在日本市场出售,这类产品是以有机硅及乙烯和丙烯酸酯为原料的硅橡胶为基础的原料,它具有涂膜表面张力极低、耐剥离及腐蚀性能好、垂直使用时不流挂的特性,已成功地用于舰艇水下部分、浮标、海水取水口等处涂布的防污涂料。

有机硅和聚酯嵌段共聚物的接枝共聚物(聚酯改性)硅油作为一次性成功、有机硅表面活性剂系列产品正在不断问世,并得到了越来越广泛地使用。最近又出现称为共混聚合物制品,有机硅和乙丙橡胶的改性橡胶就是其中一例,其特性介于有机硅和乙丙橡胶之间,它作为弥补两者不足的材料引起人们的重视。

用有机硅改性树脂的研究还有待今后进一步发展。有机硅和聚碳酸酯的嵌段共聚物,作为气体透过膜进行了应用研究,此外,咪唑硅氧烷、硅苯撑硅氧烷、聚苯乙烯硅氧烷聚酰亚胺硅氧烷等合成实例很多。

在新结构聚合物研究方面,据报道结构为 $(\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{O})(\text{SiMeCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMeO})_m$ 的聚合物具有热稳定性,有商品化的希

望,此外,研究了可作气体分离膜材料的  $(\text{CH}_2-\text{CH})_m$  和可作半导体材料的  $(\text{SiMe}_2-\text{SiMe}_3)$

$(\text{SiMe})_m$  以及可溶性液晶聚合物,它是用反式  $\text{C}_6\text{H}_5$

有机环硅氧烷与含 80~100% (摩尔) 反式异构体的有机硅氧烷共聚缩合,可制得宽界晶态的可溶性液晶聚合物-有规立构聚有机环硅氧烷,另外,将氨烷基硅烷引入聚硅氧烷可制得两性离子聚合物,它具有良好粘性,可作胶粘剂、密封剂、涂料。

### 3. 配合技术、加工技术的发展

由于配合技术的进步而赋予功能性的实例也不少,例如:靠添加炭黑而开发了导电性硅橡胶,并开发了电子计算机用的键盘、数字钟表用控制器、电视接触电路开关、电磁干扰屏蔽(RMI)、汽车点火电缆玻璃纤维等广泛的用途。又用特殊加工技术而开发了各向异性导电部件和负压元件等的散热和润滑脂,靠赋予其热收缩性而开发了热收缩管。

通过共混改性是提高性能的有效途径,美国国家宇航局公布了一种在  $-45\sim 232^\circ\text{C}$  下使用的压敏胶粘剂,是将有机硅醇基和烷氧基之间的缩合反应,而利用乙烯基和氢  $(\text{HSi}\equiv)$  的加成反应的开发带来了很大的技术进步。加成反应可以控制固化速度,而且由于不产生副产物,可以使制品的电性能和耐热性等物性又提高了一步。例如,日本东丽的有机硅公司研制每摩尔有 2 或 2 个以上的  $\text{Si}-\text{H}$  键的有机硅氧烷与乙烯基有机硅氧烷制得的聚硅氧烷有良好的触变性、流动性及施工性能,固化后为凝胶。在硅氢反应催化剂研究方面,美国通用公司采用新型零价镍络合物催化剂,特别适用于缺氧条件下的加成型硅橡胶制备。美国 3M 公司在含  $\text{Si}-\text{H}$  键化合物与  $\alpha$ -烯键化合物的光化学辐射加成反应中,用铂络合物作催化剂。其铂

原子以  $\pi$  键与一个环戊二烯基相连,采用这种催化剂在无光照射时不会发生反应。

在缩合反应方面,也开发了用于单组份室温硫化硅橡胶的各种交联剂,在原有醋酸型、脲型和醇型交联剂的基础上开发了能使硅橡胶模量低、伸长大的氨氧型和酰胺型交联剂,进而又开发了毒性小、固化快、在高温下不分解的丙酮型交联剂。例如:日本 1983 年公布的一种无腐蚀、快干密封剂 TSE39X 系列产品,它是在脱醇型基础上改善交联剂、交联促进剂等触媒系统,增加稳定添加剂,而得到增粘剂脂与硅橡胶共混而制得的,将硅烷和聚硅氧烷以化学反应或共混的方式引入有机树脂,从而赋予它们优良的性能研究已很广泛,例如:有机硅作为烯炔聚合高效催化剂组份和制备交联烯炔是此类产品生产的一大成果。在聚烯炔共混中加入用硅烷偶联剂处理过的玻璃纤维或无机铵盐,可得到强度大大提高的产品。在高温下用聚硅氧烷处理聚氯乙烯所得到的高接枝共聚制品有优良的热稳定性。聚碳酸酯-硅氧烷嵌段共聚物有高冲击强度,特别在低温下具有良好的阻燃性及燃烧温度下的抗滴下性等。

液体注射成型(LTV)和就地成型圈(FTPG)是加工技术的最新发展。液体注射成型是将双组份室温硫化硅橡胶自动混合注出而制造硅橡胶制品系统,与传统使用的混炼胶成型相比可以大幅度减轻操作强度和节能,由于设备的小型化成本也可降低;也由于使用液体橡胶,故成型周期短,所耗动力也少,从而提高了生产率。而产品的性能可达到混炼胶产品的水平,因此,LTV技术是加工技术的一大进步。

### 未来的展望

当前有机硅材料已进入走向未来开发的新阶段,人们正在研究有机硅在能源、电子、新材料和生命科学等领域中的应用。

## 1. 能源

提到新的能源开发日程上的太阳能电池、太阳能装置、原子能发电、煤的液化等,有机硅已用作太阳能电池的灌封材料。太阳能装置对有机硅来说也是有希望的应用领域,并正在研究高温集热器用的载体和密封材料、软管和垫片以及选择性吸收膜的胶粘剂等研究。硅油在耐热性、安全性方面优于丙二醇,不腐蚀材料,可以说是最佳热载体。

在原子能发电方面,已有相当数量的有机硅用作散热放射性橡胶、油、润滑脂、清漆等。由于这方面的应用材料的耐久性、可靠性等有非常严格的要求,可以说这是最新发挥有机硅的阻燃性、耐热性、耐候性的用途。

## 2. 电子设备

在电子设备方面,就现状而言,也是有机硅的重要应用领域,作为今后的电子设备,注意力集中于超大规模集成电路和光电设备,但就光电设备而言,室温硫化硅橡胶可作通讯用光导纤维的涂层材料和缓冲材料,今后可望有所增长。

## 3. 新材料

新材料包括各种新出现的高性能材料,超耐热、高强度的碳纤维即为其中一例,使用碳化硅纤维的复合材料(塑料、金属、陶瓷)正在开始,有希望成为质轻、强度高的结构材料,选择性气体渗透膜的研究引人注目,选择性气体渗透膜的研究目标是得到具有高透过速度和优良的选择性膜,研究开发一直是从提高气体透过系数,增加膜的面积,减少膜的厚度,提高压力等几方面努力。

## 4. 生命科学

在生命科学方面,新药的开发,医疗电子学和遗传工程都是有机硅产品大有作为的天地。

有机硅材料已广泛用于医疗器械和做为

医疗材料。从疫苗栓、牙科印模材料、药瓶和注射针的涂层到植入体内的脏器和导尿管、起搏器、膜型人工肺等都有应用,利用有机硅透气性,接触眼镜的开发已获得进展,Silsopt接触镜片(100%有机硅)已被美国食品及药物管理局正式认为是安全有效的,这种新产品它几乎完全透过氧气,有更稳定的光学性能,且易于加工可用于正常的近视、远视眼和切除白内障者。聚氨酯-硅氧烷嵌段共聚物作为抗血栓材料而引人注目。正在设计一种封压在硅橡胶壳内可再充注的输药泵,以便植入体内,一经植入这种泵就会自动供给需要的药剂,从而减少由于通常频繁的注射而带来感染的危险以及皮肉痛苦,由于有机硅在人的保健和医学领域中又有创造性的设想,所以有机硅生物功能材料的开发研究将进一步开辟探索生命秘密的道路。

当前,有机硅仍保持着高增长率,为了在与非硅材料与其它材料竞争中处于优越地位,各国正在积极制订扩大生产的计划以便尽快扩大生产能力,满足供应,以保持需要量的持续增长。特别值得一提的是新产品新用途的开发,对今后的增长也是不可缺少的,因此,投入更多科技力量也是各国有机硅厂家的使命。为利于今后的发展,各国更加注重技术服务,加强与用户的信赖,密切合作关系。

可以预料:有机硅在今后信息社会中的地位和作用将越来越引起人们的重视。

## 参 考 文 献

- [1] 化学工业日报, 1983, 2, 6月8日.
- [2] 现代化学, 1983, 57, (147页).
- [3] 化学工业日报, 1983, 2, 7月6日.
- [4] 化学工业日报, 1983, 5, 7月15日.
- [5] 化学工业时报, 1983, 5, 1926.
- [6] 化学工业时报, 1983, 6, 1926.
- [7] 化学与工业, 1983, 36, 5, 302~303页.
- [8] 化学工业时报, 1983, 45, 1805.
- [9] CHEMICAL, 1983, 13, 9, 542~554.
- [10] "精细化工", (日), 1987, 16, 8, 49~79页.

- [11] 化学と工业化学, (日), 1982, 8, 8, 1363~1370.
- [12] 日本熊田诚等编写, 《有机硅最新应用技术》, 1982.
- [13] 郑善忠、章基凯, 上海树脂厂, 《化学世界》, “有机硅应用概述”, 1985年第10、11、12期; 1986年第1、2、3、4、5期.
- [14] 一凡、化工部科技情报所, 《化工新型材料》, “从情报专利看有机硅材料发展动态”, 1986年, 6期.
- [15] 郑善忠、伍伯仪, 上海树脂厂, “硅烷化技术”, 1987年.
- [16] 郑善忠、章基凯, 上海树脂厂, “乙烯基团引入对有机硅产品发展的影响”, 1988年.

## The Present Situation and Prospect of Silicone Material

Zhang Jikai

(Shanghai Resin Factory, Shanghai)

**Summary** This article set forth the current states of silicone products industry and expects the statue and function in the information society besing on the tendency of the production development, production technology, market, technology developing and etc.

**Key words** Silicone, Silicone rubber (Silicone elastomer), Silicone resin, Silicone fluid, Siliane cupple agent, Silioxane, Chlorosilane

### (上接第 6 页)

- [150] 宝净生、韩宝珍、毕先同, 高分子学报, 1987(5), 376.
- [151] 曹镛、李素珍, *J. Chem. Sci., Commun.*, 1987, 937-938.
- [152] B. Z. Yang, J. Yang, Y. Cao, *Synth. Met.*, 1988(26), 9-20.
- [153] 薛奇等, *Electro. Chem. Acta.* 1989, 34(2), 249.
- [154] L. L. Yang, A. R. Zhang, J. Yin, Q. G. Lin, *Solid State Ionics*, 1988(28-30), 1029-1031.
- [155] 万国祥、大野弘幸、土田英俊, 早稻田大学理工研报, 1982(102), 86-91.
- [156] 万国祥, 早稻田大学研究生院理工学报, 1984(30), 131-132.
5. 其它
- [157] 后晓淮、张世民、孙以实、傅常俊, 高分子学报, 1988(3), 234.
- [158] Y. E. Fang, T. Y. Shi, *J. Membrane Sci.*, 1988(39), 1-9.
- [159] S. J. Han, K. F. Wu, G. X. Wu, Y. B. Wang, *Membrane and Membrane Processes*, 1986, 143-149, Ed. by E. Drioli, Plenum Publishing, Co. New York.
- [160] Z. Z. Liu, F. L. Liu, *Pollution in the Urban Environment Polmet*, (Vincent Blue Copy Co. Ltd.) 1988, 2, 490-497.
- [161] 王身国、习复、李执芬, 高分子通讯, 1984(3), 174.
- [162] Z. F. Li, S. G. Wang, F. Xi, *IUPAC Macro 82, Amherst, Proceedings*, 1982, 126.
- [163] 黄美玉、吴如、蒋利人、衡淑云, 高分子通讯, 1984(2), 129.
- [164] 陈双基、石济民、李福绵, 高分子学报, 1988(5), 393.
- [165] 孟庆成等, 中国科学(3), 1985(2), 1.
- [166] 王跃川、丁孟贤、许景哲、王佛松, 高分子学报, 1988(4), 317.
- [167] 黄耀曾、周坚强、李基森, 高分子通讯, 1985(3), 229.
- [168] 刘学恕、陈捷、吴坤山、刘翼、卢丽珍, 高分子通讯, 1984(6), 426.
- [169] 卢丽珍、陈捷、张永和、刘学恕, 高分子通讯, 1986(5), 371.
- [170] 刘学恕、朱育芬、王潭影、刘已、刘桂珍、陈捷, 高分子通讯, 1986(4), 300.
- [171] 陈占勋、陈杰、刘学恕, 高分子通讯, 1986(4), 308.
- [172] 郑平、李淑婕, 高分子学报, 1988(2), 251.