

目 录

1. 硅在周期分类里.....	1
2. 元素硅.....	6
3. 硅铁和金属硅化物.....	12
4. 碳化硅和氮化硅.....	15
5. 硅石和一氧化硅.....	22
硅石的形态(22) 石英(24) 石英玻璃(25) 硅胶(27)	
沉淀硅石(29) 发烟硅石(烟雾硅石)(29) 胶状硅石(30)	
一氧化硅(30)	
6. 硅酸盐.....	31
结构类型(31) 不溶性硅酸盐(33) [1. 粘土(33) 2. 石	
棉(37) 3. 云母(40) 4. 蛭石(41) 5. 硅酸盐玻璃(42)	
6. 合成的不溶性硅酸盐(45) 7. 钙和镁的硅酸盐(47)]	
可溶性硅酸盐(49)	
7. 硅的卤化物和醇盐.....	53
硅的卤化物(53) 硅的醇盐(53)	
8. 硅氧烷和硅烷基化剂.....	55
硅氧烷(55) [1. 结构和性能的一般关系(55) 2. 硅氧烷	
的制造(58) 3. 硅油和硅脂(64) 4. 硅氧烷的防水和透气	
处理(68) 5. 硅橡胶和密封剂(71) 6. 有机硅树脂(76)]	
硅烷基化剂(79)	

1. 硅在周期分类里

硅在地壳中是仅次于氧的第二丰富元素。在自然界中，它以硅石存在于砂和石英里，又以硅酸盐存在于大多数岩石中。正象碳在有生命物质的化学中占主要地位那样，碳的同族(IVA族)邻居硅，是岩石和许多矿物的关键元素。

工业上重要的含硅化合物包括存在于自然界的(象粘土、石棉和云母)和经提取或合成的(如元素硅、玻璃和硅酮)两类。

硅的位置在周期表第四族第二行，这使它的化学性质跟碳、锗、锡和铅的化学性质类似，跟第三族中的硼有对角线的关系。

人们可以预料硅元素在它化合物的激增和多样性上可以跟碳相比。然而，粗略地考察这方面，也充分显示这种比拟是严格地受到限制的，而考虑碳和硅的这些差别的理由倒是很有趣的。

(a) 从整个IVA族非过渡元素来看，碳原子和硅原子的性质比任何其它相邻两元素间的性质差别更大，如表1所示。这表使人预料在碳和硅的化合物之间有较大的性质转变。

(b) 跟碳不同，硅在它次外价电子层上有 d 轨道，它们处于有利成键的能级上。这使硅有形成五配位和六配位化合物的可能性。但是，在这方面更主要的是，它容易形成有较低活化能的五配位硅这种过渡状态，从而在温和条件下发生反应，而这对碳是不可能的。在这方面特别有关的却是有 Si-H 、 Si-N 和 Si-O 基团的化合物遇水易水解的事。在上

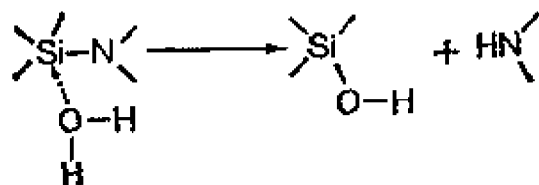
表 1 第ⅣA族元素的性质

元 素	第一电离势 eV(1.602×10^{-19} 焦)	共价半径 Å* (10^{-10} 米)	电负性**
C	11.26	0.77	2.50
Si	8.15	1.17	1.74
Ge	7.88	1.22	2.02
Sn	7.33	1.40	1.72
Pb	7.42	1.54	1.55

* sp^3 四价

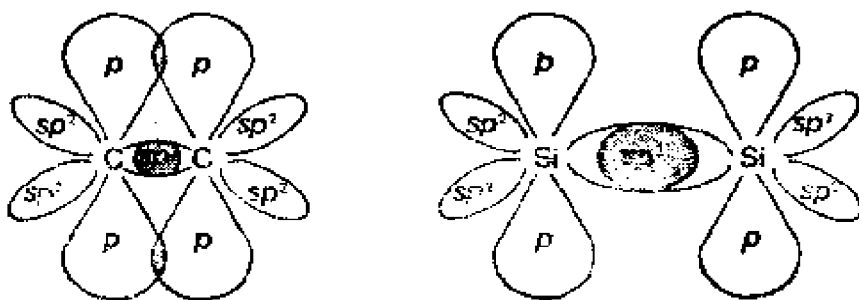
** 阿尔雷得(Allred)和罗寿(Rochow)值。本书都用 eV 和 Å 作单位。

述各例中, 设想在硅原子上作亲核进攻而生成五配位的过渡化合物。



(c) 硅跟硅自身或跟其它元素不形成双键。跟 C—C 比较, Si—Si 较大的原子间距离可能阻止发生 sp^2 杂化时在硅原子上的 p 轨道间的有效重叠。

这样就不可能存在几类典型有机物(例如芳烃类、杂环化合物、烯烃、炔烃、羰基和硫羰基化合物和亚胺)的硅的类



对于 Si, 找不到象 C=C 双键中的 p^{π} 重叠

似物，以及以这些物质为中间体的广泛合成反应领域。

硅没有通常的双键，在很大程度上，它以Si—Si化合物中的 $d\pi-d\pi$ 键，Si—O 和 Si—N 化合物中的 $d\pi-p\pi$ 键*，用键能来补偿的。

虽然要结论性地说明和度量出这次级键的程度是困难的，但是已累积的间接的有关它存在的证据是令人信服的。在最近 12 年内出版大量这方面的论文，反映了当代硅研究中的重要理论要求。

(d) 硅的电正性比碳大，因此 Si—H 键的极性跟正常的 $\overset{\delta^-}{\text{C}}-\overset{\delta^+}{\text{H}}$ 相反，方向是 $\overset{\delta^+}{\text{Si}}-\overset{\delta^-}{\text{H}}$ ，所以硅原子容易受到亲核进攻。因此烷基是稳定的，在很多有机反应中不变化；相反，当存在亲核物质时硅烷基是很不稳定的，含有 SiH₃ 基的化合物必须在真空管道装置里在严格的惰性条件下处理。

Si—H 化合物的活动性用于一些硅氧烷的交联，它跟烯烃的加成反应为合成一系列有机硅化合物提供很重要的途径（见第 8 章）。

硅的电正性，部分地由于硅的卤化物比碳的卤化物有更高活泼性。

(e) 从热力学角度看，Si—Si、Si—H 键比碳的同类键弱。这些差别比本题中(a)到(d)各因素来说，是次要的。

平均键能(千焦/摩)

C—C	325
Si—Si	272
C—H	415
Si—H	302

* 这跟在 $\overset{\curvearrowright}{\text{B}}-\overset{\curvearrowright}{\text{N}}$ 和 $\overset{\curvearrowright}{\text{B}}-\overset{\curvearrowright}{\text{O}}$ 键中更显著的 $p\pi-p\pi$ 反馈键是正好类同的。

虽然含 Si—Si 键的化合物在多样性和广泛性上不如含 C—C 键的化合物，但是硅确实能跟碳、氧形成化学上和热力学上都很稳定的键。这就使有机硅和有机硅氧烷化合物和多聚物变成一个迅速成长的化学领域，其中包含许多工业有用的物品(如硅氧烷，见第 8 章)。又 Si—O 键(452 千焦/摩)的高度稳定性造成多种硅酸盐结构，其中有天然的，也有合成的(见第 6 章)。

石墨形式的碳有接近金属的高导电率，这是它的层状结构和产生离域电子的直接结果。硅有金属光泽，高导热率，很纯的硅是电的半导体。近年来，这使它在电子工业上的用途迅速增长(见第 2 章)。这些金属特性使硅在分类上属于类金属。锗也是类金属，而锡、铅是典型金属。

碳和硅在几乎所有它们的化合物中是四价的，碳烯 >C: 和硅烯 >Si: 等不稳定物质是有趣的例外。锗形成少数明确而稳定的二价化合物(如 GeS 、 GeCl_2 、 GeBr_2 和 GeI_2)。锡的二价态和四价态几乎同等重要，而铅以二价态为主(是“惰性电子对”概念的一个实例)。

在这族内从上到下，同种原子的成链能力迅速下降。碳很容易成链，硅的成链能力就差得多，直到目前能分离的纯净物中，最长的一 Si—Si—Si—链只包括 12 个硅原子。比起任何根本理由来说，这在某种程度上可能是合成和净化这类化合物的困难的原因。

硅能形成六配位络阴离子，这一点象锗、锡，有些象铅，但不象碳，例如 SiF_6^{2-} 、 GeCl_6^{2-} 、 SnBr_6^{2-} 、 PbCl_6^{2-} 。可以预料，四价卤化物形成络离子的可能性，跟卤素的电负性次序相同 $\text{MF}_4 > \text{MCl}_4 > \text{MBr}_4 > \text{MI}_4$ 。

在这一族中，硅的卤化物跟给电子配位体如胺、酰基丙酮等显示最大的络合倾向。近年来已经测定这些络合物的结构，有的证明它们有盐的结构，如 $[\text{Me}_3\text{NSiH}_3]^+\text{I}^-$ 。在这些阳离子中，正电荷的位置在理论上值得注意。因为如果正电荷在 Si 上，那它就很象“硅正离子”，即完全证实的碳正离子的难以捉摸的硅类似物。

硅和硼之间的对角线关系是强的。这两种元素都是类金属，纯净时都是半导体。跟氮原子的结构比，有三个共价的硼缺少两个电子，这就是大多数三价硼化合物的强路易斯酸性质的直接原因。在四价硅化合物里硅已达到氮的构型，这时路易斯酸度来自有利于成键的能级的 $3d$ 空轨道，特别是硅上连接强吸电子的原子或基团的硅化合物，例如硅的卤化物。硼酸和硅酸都是无碱性的弱酸，但是硼酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ 是稳定而有特征的化合物，而硅酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 却是会立即自行聚合的物质。这两种元素的低级氢化物 B_2H_6 、 SiH_4 和 Si_2H_6 是挥发的、活泼化合物，在空气中会自燃。然而，硅不会形成任何多面的氢化物，不象高级硼化物那样有包含三中心氢桥键的氢化物。

硼和硅的卤化物，醇盐(酚盐)和氨基的衍生物，性质相似。它们容易水解，硼化物更加显著。两种元素都生成难熔的氧化物、氮化物和带有三维晶格结构的碳化物。偏硼酸盐也有跟辉石硅酸盐类似的结构。

2. 元 素 硅

硅是深灰色而带有金属光泽的元素，它的物理性质如表 2 所示。

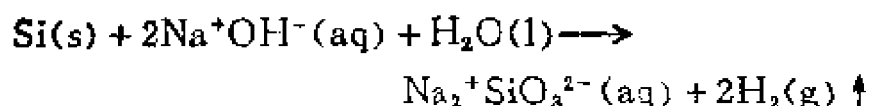
表 2 硅的物理性质

密度	2300 千克/米 ³
硬度	7 模(Moh)
熔点	1685K
沸点	3418K
熔解热	50.6 千焦/摩
蒸发热(在沸点时)	297 千焦/摩
热容	20 焦/摩
线胀系数	$2.33 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
热传导率	125 瓦/米·开
表面张力(在冰点时)	720 毫牛/米

碳和锡有几种同素异形体。而硅和锗虽然最近在很高的压强下也制得这两种元素的较稠密的立方体形式，但通常只有一种结构，即金刚石型的晶格。硅没有类似石墨的存在形式*。

在自然界没有游离态的硅，从硅跟氧有高的亲和力以及形成地壳时温度很高，可以推测到这一点。在常温下，硅在化学上很不活泼，部分原因是它在空气中形成极薄的氧化膜保护层。它对大多数酸是抗腐蚀的，但被浓硝酸和氢氟酸的混和物所腐蚀；因为氢氟酸除去了由硝酸形成的氧化硅薄膜层。硅容易溶解于浓、热的碱液，生成硅酸盐和氢气。

* 按反应式 $3\text{CaSi}_2 + 2\text{SbCl}_3 \rightarrow 6\text{Si} + 2\text{Sb} + 3\text{CaCl}_2$ 制得的“活性态”硅，它的活性与其说是因为同素异性，不如说是因为粉末很细。



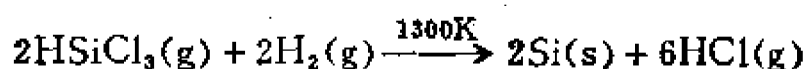
硅具有工业意义的主要化学反应有跟金属熔合，生成金属硅化物(第3章)以及跟热的气态氯、氯化氢和氯甲烷反应，分别生成四氯化硅、三氯硅烷(第7章)和氯甲硅烷(第8章)。

硅用作非铁金属熔合剂，现在又用来制造硅氧烷、半导体元件和金属陶瓷，因此硅的分离和净化在工业上相当重要。

纯度96~99%的硅是在1770K在电炉中用焦炭还原硅石而制得的。这种规格普通属于“冶金硅”，主要用于铝基合金(如作汽车发动机)。用来制备硅氧烷和有机硅化学品(第8章)的也是这种规格的硅。“冶金硅”的其它用途还包括炼钢(第3章)、高温合金、铜合金和电接触材料。

用作半导体的硅要有超纯的规格，通常用单晶态，即在每片元件内没有晶体的界限(图1)。

各工厂制备极高纯度硅的方法不同，制法的详细情况通常是保密的。下面叙述的是一般方法。第一步，使“冶金硅”变成四氯化硅，或者更常见的变成三氯硅烷(第7章)。卤化硅用分馏法净化，再在1300K下跟氢放在石英试管中加热而还原成硅；或者放在热的纯硅棒上，用氢在1300K下还原，生成的硅沉积在棒上，使硅棒的直径逐渐增大。

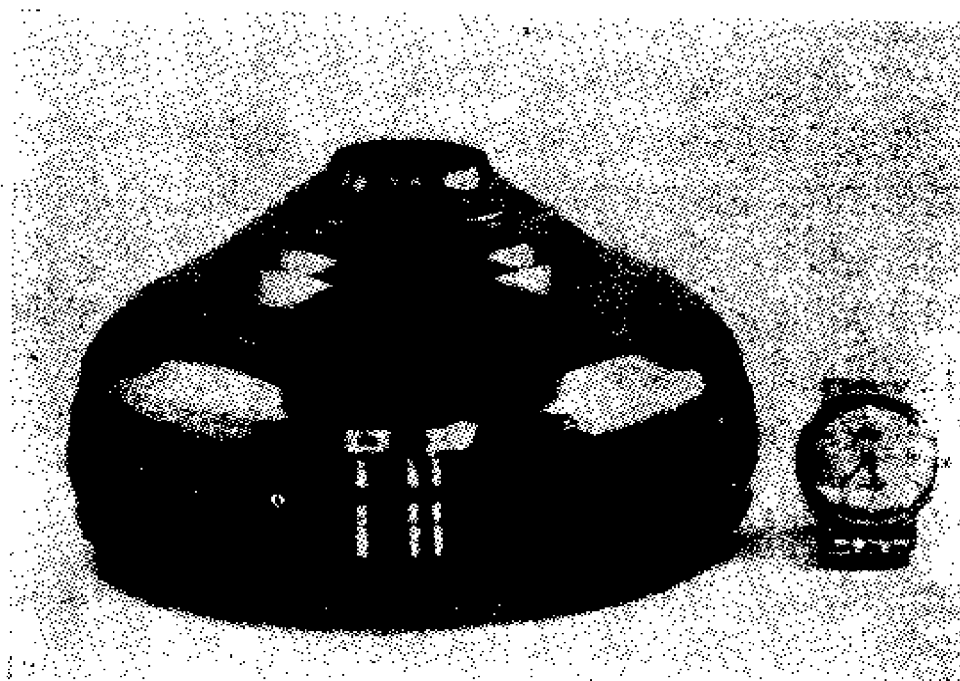


对这一反应，三氯硅烷比四氯化硅更好，因为它容易用蒸馏法除去磷和硼的化合物，并且更容易还原。

所得“纯”硅是多晶态硅，纯度大于99.9%。然而许多现代半导体元件需要的单晶超纯硅，其中杂质的等级应低于



(a) 硅片；左，单晶；右，显出晶粒边界的多晶硅



(b) 从熔融物成长起来的直径150mm的单晶硅

图 1

$1/10^9$ 。这种含杂等级用活化分析法、质谱仪测定,或者由电阻率或其它电学测试而经验估计。从卤化物还原得到的硅,再用逐区精炼法(或逐区提纯法)来提纯。这种方法是,在垂直的硅棒中使狭的区域或环熔融,并沿着高度按一定方向反复移动。已熔融的狭窄区域或环依靠表面张力而保持它的完整性。杂质优先溶解在熔融的狭窄的区域中,而且随着它被带到硅棒的一端,并在那里浓缩和集中,使硅棒的其余部分呈超纯态。为了得到 p 型或 n 型的硅,将按要求控制极微量的掺杂剂掺入到硅中。

这些“杂质”元素有两类:(i)受电子型的,通常是第Ⅲ主族元素如硼、镓或铟,由此得到含“正穴”的 p 型硅;(ii)给电子型的,例如第Ⅴ主族元素磷、砷、锑或铋,由此得到含“负穴”的 n 型硅。

在掺杂以后,从熔融物很慢地拉制正在成长的晶体,单晶硅就从小的籽晶上成长起来(图2)。这种单晶型的“掺杂硅”再切成极薄的圆片。这种制造方法的以后步骤还包括:形成 $p-n$ 结,通常把相反类型的掺杂剂通过蒸发沉积在薄硅片上,切成极薄的小片;选择性的光刻;连接引线,再用塑料封装(第11页图3)。

虽然锗是商业上第一个得到广泛应用的半导体,而且仍用于制造收音机晶体管,但硅也有这样的好处,而且更经得起当今器件工艺方法发展的考验,例如平面结构和集成电路;它还有高能火花隙(1.1 eV),使它适合于 470K 的高温,而锗(0.72 eV)的最高有用温度在 370 K 以下。在 1964 年已经生产 40000 千克的半导体级的硅,从而制造出 40 亿个元件,到 1966 年用于这方面的硅已超过锗的用量。

应用硅元素最新发展的另一类材料是陶瓷,它是由分得

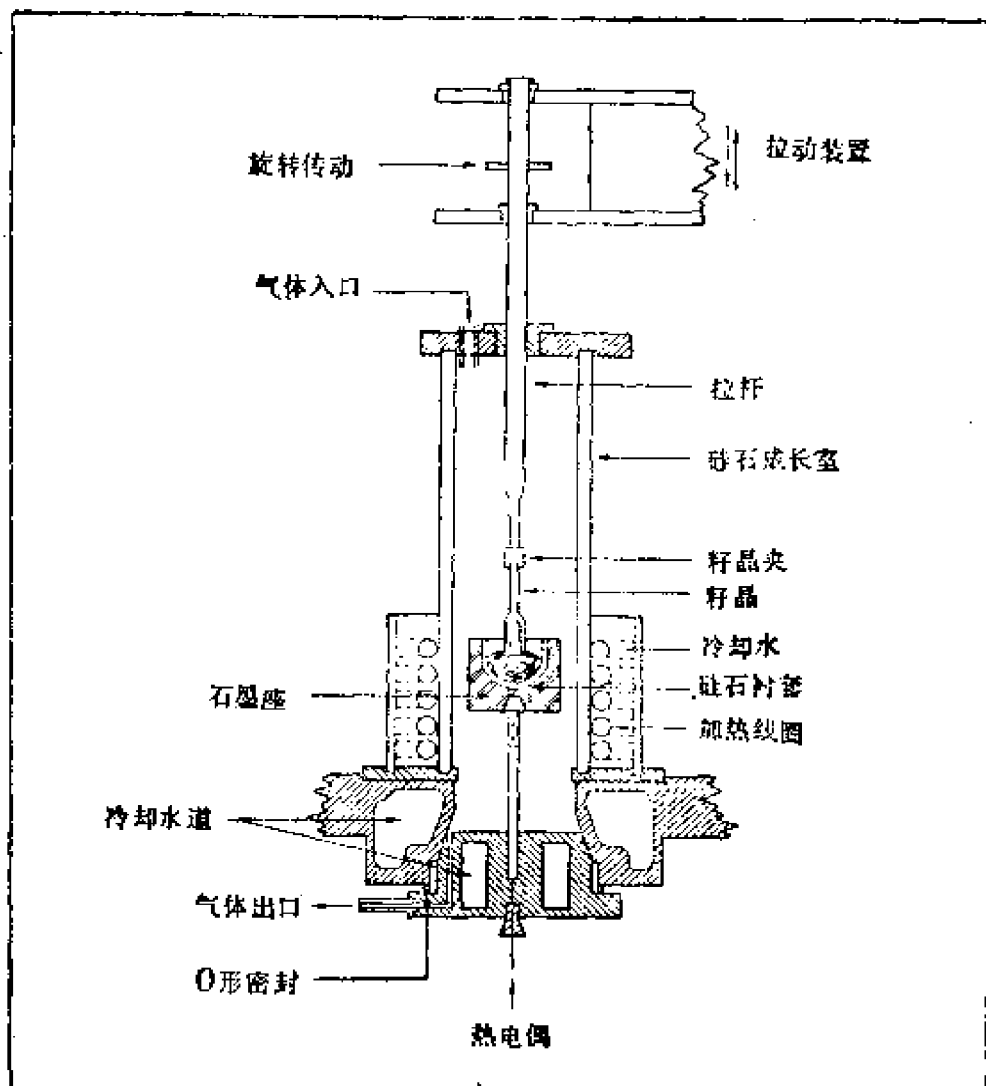


图2 从熔体中拉单晶硅的装置

极细的陶瓷颗粒和熔融硅在 2300 K 高温下结合而成的。它们是耐火材料，有比一般陶瓷更好的抗氧化性，较高的热传导和抗震性能。它们常用来制造高温轴承的套筒和刀具。硅还跟耐火材料在一起，用作酸性敞口电炉的炉衬，因为在那里由硅氧化而成的硅石可以增加炉衬的耐火性。

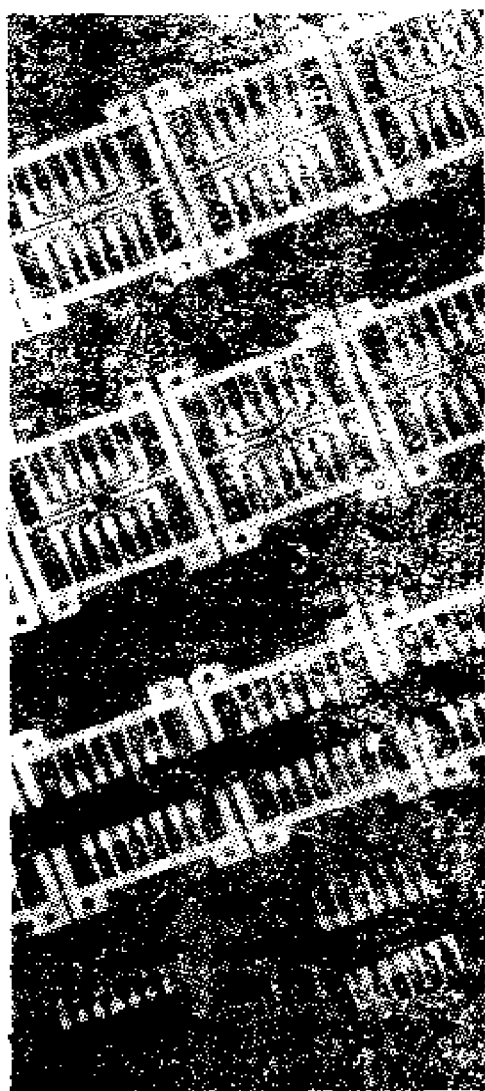


图 3 制造硅集成电路的步骤(从上到下)

- (a) 金属引线框架, (b) 硅片的熔合和结合,
- (c) 塑料的封装, (d) 分割完整的器件, (上面)
- (e) 带塑料封装、透明可见结构的器件。

3. 硅铁和金属硅化物

硅和铁形成连续系列的合金,含硅量从6~95%重量/重量,它们合在一起总称硅铁。目前硅铁在世界上的年产量已以百万吨计。铁-硅的相图相当复杂(图4),它表明至少有 Fe_3Si 、 Fe_5Si_3 、 FeSi 、 FeSi_2 和 Fe_2Si_5 五种组成固定的硅化铁。其中没有一种单独的化合物有商业上的重要性。

含硅低的硅铁(含硅量至多12%)是高炉中在焦炭、石灰石存在下还原硅石岩,再跟铁(来自铁矿层)反应而制得的。这种规格的产品主要用于铸铁车间,在那里它们有时叫“高硅铁”。在铸造时,它们放进铁中用作“除氧剂”。少量硅跟铁熔合,大大降低氧的溶解度,从而消除在熔铁时的令人头痛的沸腾现象,帮助生产出没有气泡的铸件。在铸铁中的硅也促使石墨碳形成,改善铸铁的机械性能和延展性。

含硅量较高(13~95%)的硅铁是在电炉中加入低合金钢碎片,用碳还原高纯硅石而制得的。这种硅铁主要消耗在炼钢,这里硅铁用作除氧剂和合金化剂,来改进钢的物理性能,例如增加抗张强度、弹性限度、防锈能力和防高温氧化能力,以及改进电性。含硅75%的硅铁在生产镁时用作还原剂。

硅跟下列各元素生成固定的硅化物,其中楷体字的用于工业(经常呈合金态)冶炼钢铁:硼、钡、铍、钙、钴、铬、铜、铁、锂、镁、锰、钼、铌、镍、铅、铂、氩、锶、钽、钛、铀、钒、钨、锆和铷系元素。

制造这些合金时用跟硅铁很相似的方法,而且是在改良铁和改良钢中引进第三种元素的最经济的方法。

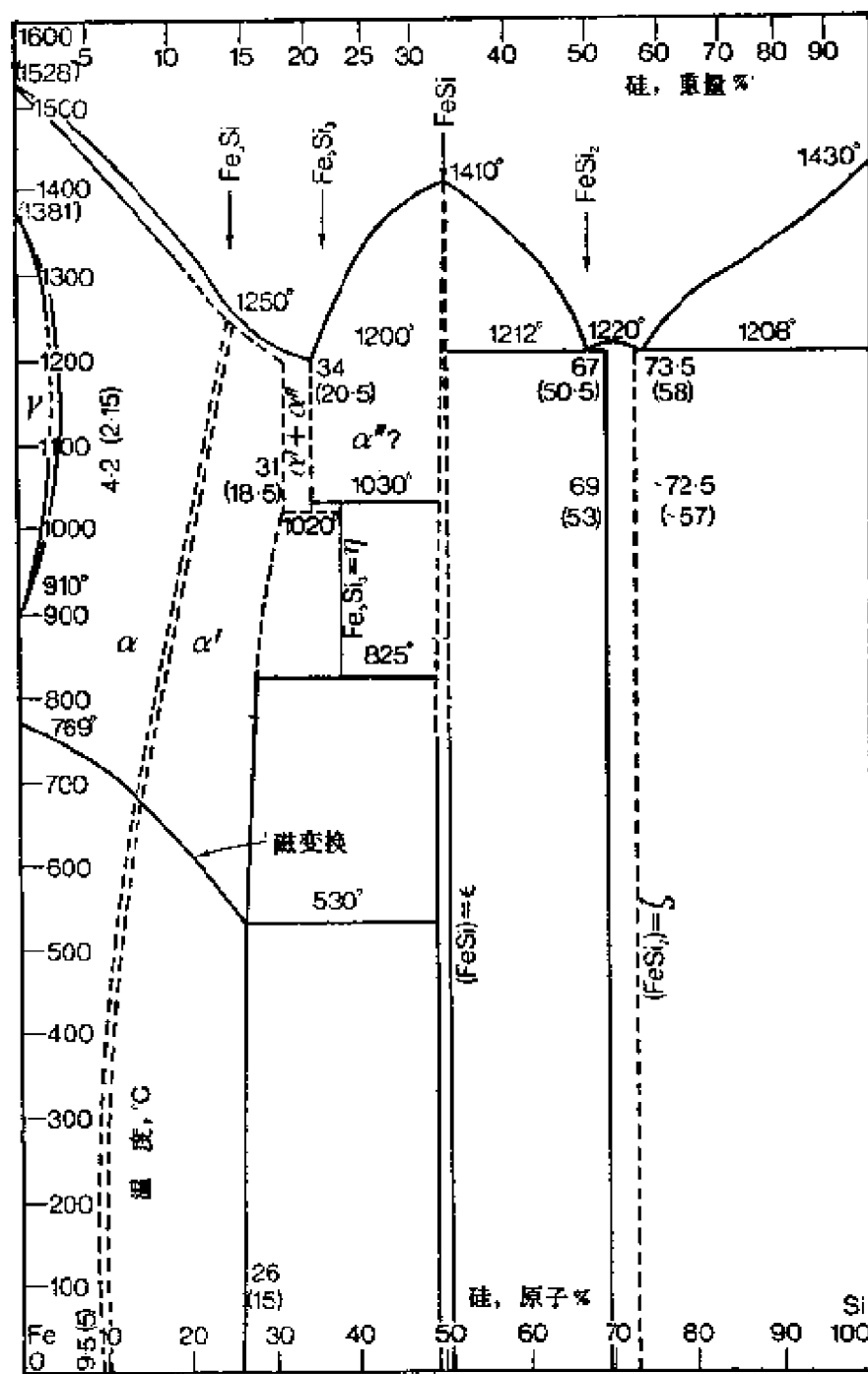


图 4 硅铁的相图

在本章中提到的硅的应用，都围绕着它的一种能力为中心的，这就是可以按不同比例进入一大批金属的品格中去，改善这些金属因原子排列不同而有的各种性质。

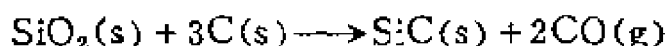
4. 碳化硅和氮化硅

碳化硅 SiC 和氮化硅 Si_3N_4 ，二者都有共价的三维晶格结构，它们能以 α 和 β 两种结晶态存在。它们因为有这种结构，都是很坚硬的物质，在很高的温度下也是稳定的，氮化硅是电的优良绝缘体，而碳化硅晶格有能量较低的导带（在 298K 的能隙是 2.86 eV），使它有半导体性质。

碳化硅的外观因纯度不同而变化，从几乎无色到淡黄、绿或黑色。在自然界它只存在于亚里桑那(Arizona)陨铁中的碳硅石里。它在 1891 年首先由艾奇逊(Acheson)制得，他专利了它，并成立了碳化硅公司。

在 1670 K 的高温下将碳和硅一起强热，可以制得 β 型（立方体）的碳化硅。它有金刚石的晶体结构，只是其中相间的碳原子用硅原子取代（图 5）。这种结构能说明它有较高硬度（在矾土和金刚石之间），使它广泛用作磨料。碳化硅有很大的化学惰性，对氧化和热震动都稳定。 β 型碳化硅对热稳定直到 2400 K，这时它变成 α 碳化硅。它跟 β 型碳化硅有很相似的晶格结构和性质。但有相同晶胞的不同堆砌顺序。 α 型碳化硅在 2670 K 时还是稳定的，温度再高，就分解成元素。

商品碳化硅由高级硅砂和焦炭放在电炉中强热到 2250～2900K 时制得，产生的一氧化碳在电极表面燃烧。



从这种方法制得的结晶体，碾碎后再用酸和碱冲洗处理加以净化。

利用碳化硅，是用它的四种突出性能（质硬，化学惰性、

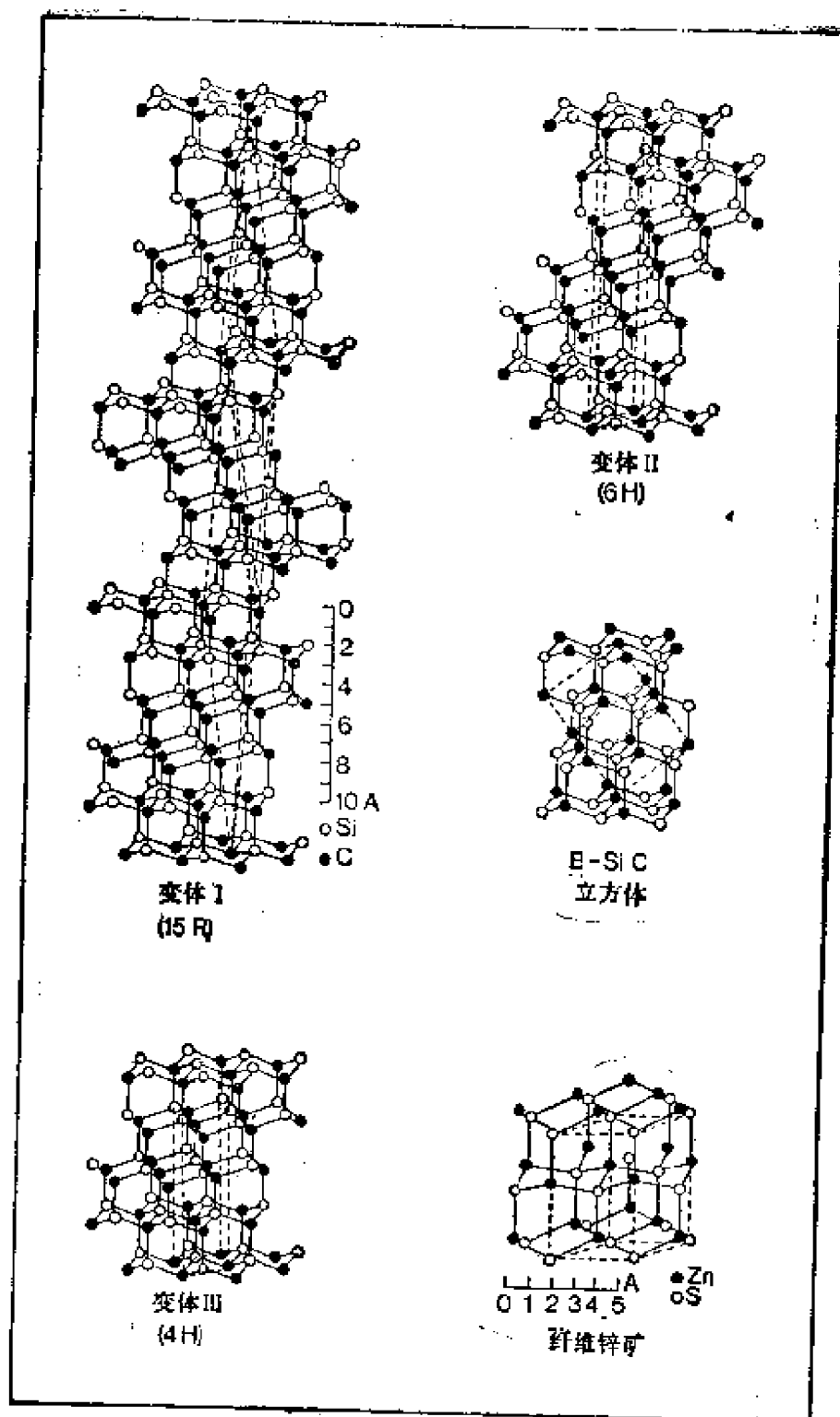


图 5 碳化硅的结构

高的热稳定性和电的半导体性能)中的一项或几项。它的主要用途是作为磨料、耐磨表面、耐火材料 and 高温电热元件。

用作磨料时,碳化硅的使用形式是疏松细粉、跟液态分散剂混和后的糊状物或者是纸、布背面或砂轮上的涂层,用来切割和磨细别的物体。碳化硅比矾土更硬但较脆,所以用来磨细硬而有低抗张强度的物体,如冷铸铁、大理石、铜、花岗岩、橡皮和皮革。碳化硅的抗磨损性使它应用在制造制动器的衬料,地板和船甲板的涂料等方面。

碳化硅有低热膨胀系数、高热传导性能和高化学稳定性,使它应用在耐火材料方面,包括作锅炉墙、隔焰炉或隔焰窑的建筑材料。

碳化硅属于电的半导体,且有足够的电阻(在室温下体电阻率大约是1到2欧·米),这使它的压缩粉末用作电炉里的电热元件,它能用到温度高到1870 K。在电学上它的次要用途是用于热敏和控制装置(热敏电阻器)上,电压冲击保护器和电路稳定器(变阻器)和高温热电偶上。

许多非电的用途是作为炼铁时的除氧剂、催化剂的载体、蒸馏塔的填料和化工厂中沸腾床反应器,如气体氯化设备。

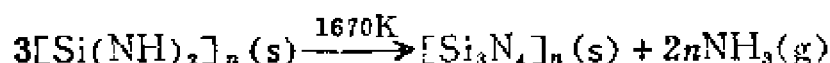
碳化硅粉末在70兆牛/米²下热压,在2800 K下烧结,可以制得含98%纯化合物的加工模型。这些模型已实验性地用作铸模的衬垫、火箭的喷头以及航空器、导弹中的密封垫和轴承。

碳化硅对原子辐射有良好的抗阻性,有低的中子俘获截面,这使它在核反应堆中用作热敏元件、热敏涂层和燃料元素的基块。

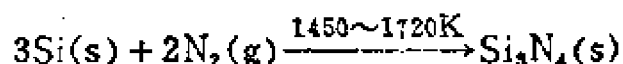
虽然氮和硅在自然界都是极丰富的元素,但是自然界中没有氮化硅。它是白色、高熔点晶状固体,有 α 和 β 两种晶

型,它们都有类似金刚石的三维晶格结构。高温 β 型跟硅铍石(Be_2SiO_4)是同晶型的。 α 型结构跟这种结构有关,它以硅铍石结构层和结构类同但有不同定向的层相交替,组成有 β 晶胞双倍高度的六角形晶胞。 β 型的氮化硅比 α 型态的有略大的密度。使氮化硅应用于工业的许多性质是高温稳定性、抗热震性、化学惰性和质硬兼电的良绝缘性等。而这些性质都跟它的共价三维晶格结构有关。

在实验室中,氮化硅可以由硅跟氮或氨加强热而制得,或者加热由四氯化硅跟氨反应而生成的多聚硅氨烷来制取。



这工业流程包括在 1450 到 1700 K 下压紧硅粉在氮气中的原位反应,是分几步进行的(图 6)。



把硅粉按颗粒大小分等级,压成需要的形状。在 1450 K 下,它在氮气中加热时,在颗粒硅结合而成的坚实物体的微空中,生成氮化硅微晶。在这阶段,这物件可以加工到接近公差。再在 1620~1700 K 完成氮化过程,产生一种内部穿插的 Si_3N_4 晶体聚集体,它由 α 和 β 型 Si_3N_4 晶体的混合物组成,有典型的大密度 2600 千克/米³。最近发现产生孔少而紧密物件的加工方法,就是热压含氧化镁的氮化硅粉末,氧化镁用来帮助在 1700 K 下的最后烧结。这种制备和加工的原位反应在制陶术中是独特的。这种材料有一系列独特性质,它们在近十年内开始用在商业上。

多数含 Si—N 共价键的化合物通常容易水解。相反, Si_3N_4 的密堆积结构能抗水蚀。氮化硅在空气中,温度高到

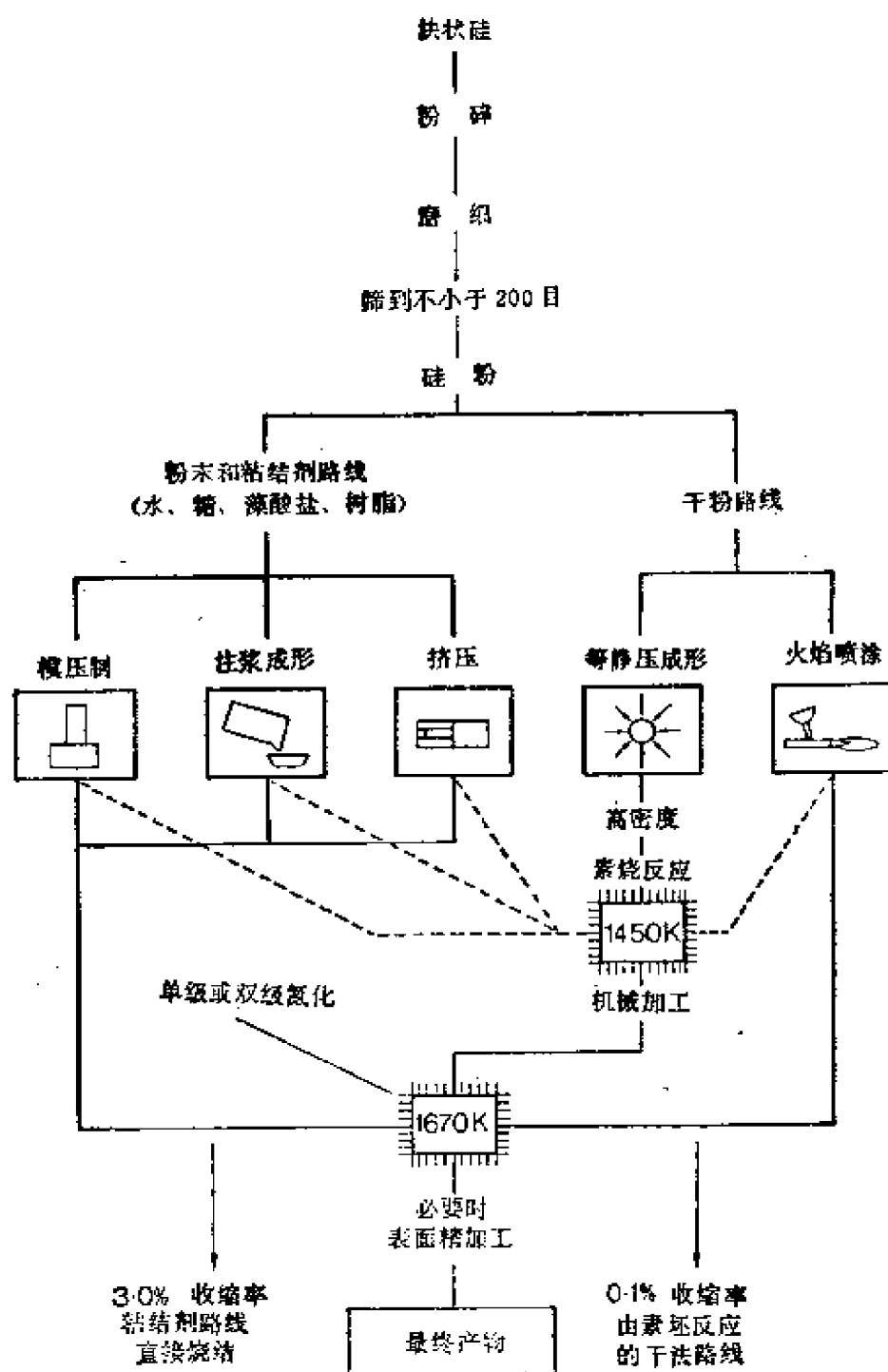


图 6(a) 氮化硅的生产路线

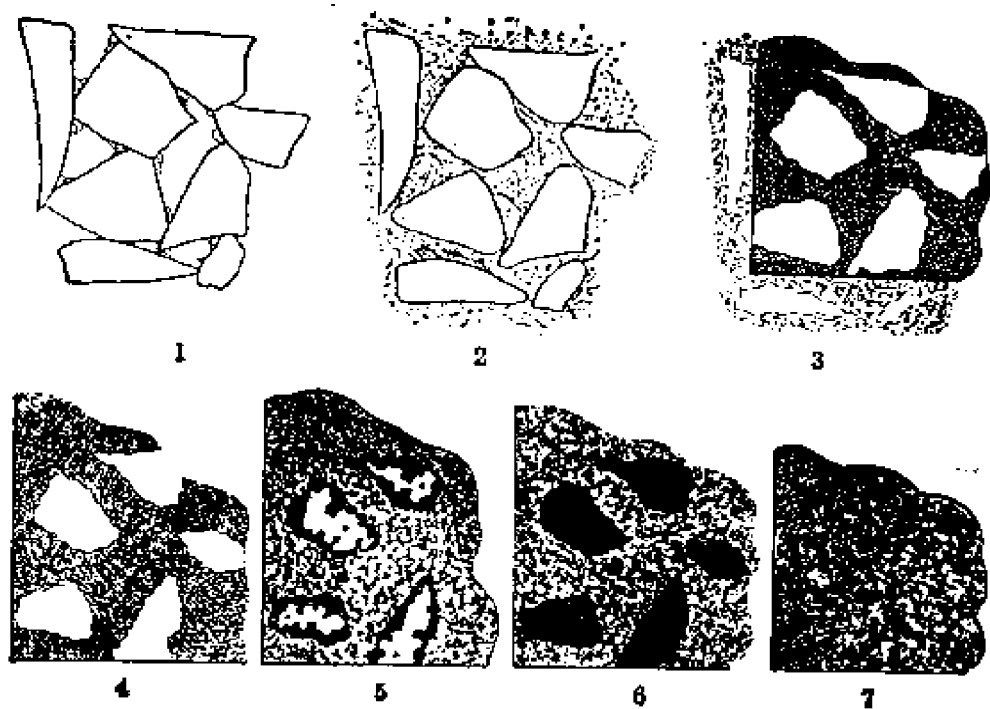


图 6(b) 氮化过程各阶段

1. 紧压硅……7. 氮化硅

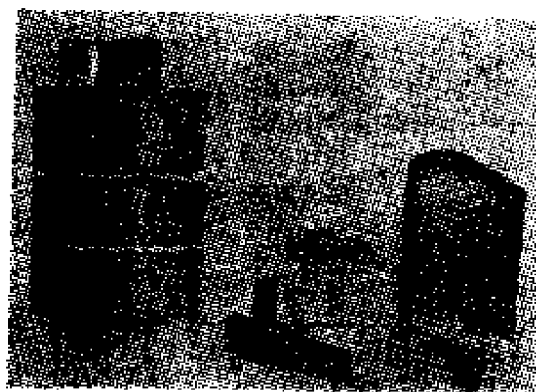


图 6(c) 用氮化硅制的部件

1670 K 也很稳定；温度再高，就发生跟氧的表面反应，生成玻璃状的二氧化硅表面薄层，阻止 Si_3N_4 进一步分解。氮化硅的这种耐火性结合了它的极高的抗热震性(比任何一种陶瓷都大)，抗湿性以及耐

熔融的铝、轻合金、锡、锌、铅和许多玻璃的化学腐蚀等，使氮化硅可以用来制作坩埚、金属或炉渣的流出槽和导管，以及在铸压金属和玻璃时作各种特殊应用。跟其它陶瓷相比，加工氮化硅到接近度量的公差相当方便，加上它的高硬度和

即使在1270 K以上仍保持的高体电阻率，促进氮化硅在另外领域的研究，这种应用领域包括高温叶轮的叶片、火箭发动机的部件和高温电绝缘体。可证明用喷溅法应用氮化硅薄膜层来绝缘和钝化高性能半导体中的交接点是非常成功的。

5. 硅石和二氧化硅

硅石的形态

在砂子和许多岩石中，硅石以石英的形式存在。石英是硅石的三种晶态同质多晶体之一。这三种同质多晶体有差别较大的原子结构，而每一种又都在结构上稍有差别，这些如图 7 所示。从图中可以看出 α -石英是晶型硅石在室温下的唯一真正热力学稳定形态。在这些情况下，其它几种能存在的原因是缓慢的动力学互变速度。

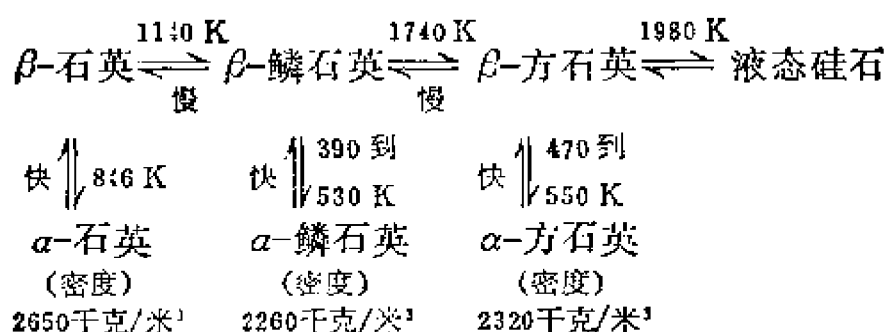


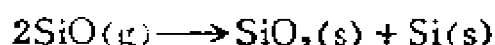
图 7 硅石晶型的内在联系

在以上每种同质多晶体中，硅原子都被四面体顶端的四个氧原子包围，这些正四面体共有顶点，正四面体堆积顺序不同，使石英的结构形式不同(图 8)。在图 7 里，水平方向的变化包含 Si—O 键的断裂，因此是需要高活化能的缓慢变化，而垂直方向的变化只有少量重排而没有断键，能在较低温度下发生。

硅石的三种密度较大的晶型：柯石英(3010 千克/米³)、超石英(4350 千克/米³)和热液石英已在实验室中高温高压下

制备出来。前两者在亚里桑那 (Arizona) 流星陨石坑中也已发现。超石英是所有晶态硅石中密度最大的, 密度是石英的 1.6 倍。它有金红石的结构, 其中每个硅原子是 6 配位的。

一种密度很低的晶态硅石, W-石英 (1970 千克/米^3) 已由一氧化硅的歧化反应以微晶纤维的形式而制得 (参见第 30 页“一氧化硅”)。



在这种结构中 SiO_4 四面体共有边, 形成四面体的平行链, 使它跟 SiS_2 、 SiSe_2 有类似的纤维状形态。它不稳定, 在加热或略有潮气时很快回复到无定形硅石。

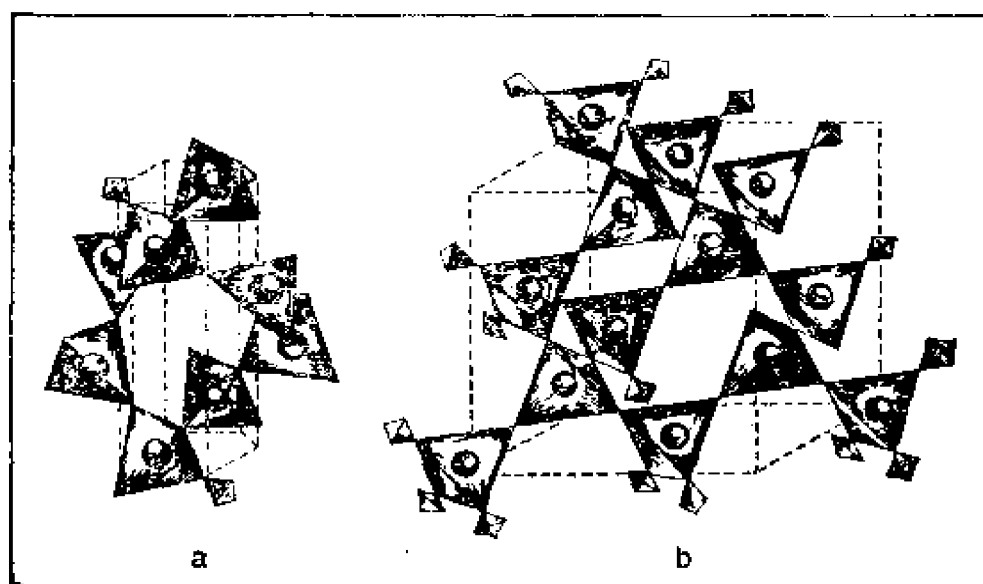


图 8

(a) β -石英和 (b) β -石英变体中 SiO_4 四面体的排列

除晶态同质多晶体外, 硅石还存在于几种无定形状态, 那就是石英玻璃、硅胶、沉淀硅石、硅藻土、火成硅石 (发烟硅石) 和胶状硅石。包括石英在内, 有工业重要性的硅石形式就是这几种。硅石的各种性质, 其中哪个重要随不同应用而差别很大, 加上它价廉易得 (例如砂子用作建筑材料), 它的

高温稳定性和化学惰性(例如制石英玻璃、石英砖瓦和陶瓷),它容易粉碎成细粉(例如用作为橡胶和塑料的加固填料),它的电性和光学性能(例如作为压电石英和光学用石英)以及硅石表面的强吸湿性(例如用硅胶作干燥剂)。

块状硅石很不活泼,随着粉碎得细,它的活泼性显著地增大。这主要因为随着表面积的增加,硅烷醇($\text{Si}-\text{OH}$)基团浓度也增大。除非温度超过 670 K,这些基团是出现在硅石的每个表面上的。

除了跟 HF 作用生成 H_2SiF_6 以外,结晶硅石不被多数酸腐蚀。磷酸在高温下腐蚀石英玻璃,生成硅磷酸盐。玻璃态硅石和石英在常温下不被碱液腐蚀,但在高温下被腐蚀。它跟热、浓的氢氧化钠生成硅酸钠。对卤素只有氟容易腐蚀硅石,生成 SiF_4 和 O_2 。硅石在 1300 K 以上被氢气或碳还原成硅。

石英

在石英结构中, SiO_4 四面体形成螺旋线(图 8)。螺旋线右旋或左旋,就得到光学异构体($\alpha_D = 0.38$ 弧度/毫米)。石英的对映结构晶体很容易辨认,并能用手来分开。

石英的最重要用途是作为压电物质,就是说加压于晶体表面产生电压;反之亦然。在这里石英必须是无气泡和其它杂质物的旋光拆分晶体。这种规格的天然石英是罕见而昂贵的(主要来源于巴西),因此在电子应用方面它很快被合成石英所代替。

α -石英不能从纯熔融硅石用接种法结晶出来(用这方法既能结晶出石英玻璃,或者较少见的在高温下结晶出方石英和鳞石英)。因此,制商品用的还是从溶液中生长石英晶体的

方法。即使在“热液情况”(即 670 K 和 170 兆牛/米²)下, 硅石在水里的溶解度(按重量计)小于 0.1%。然而在“热液情况”下, 在含有氢氧化钠或碳酸钠的碱液中, 硅石的溶解度(按重量计)因为下列平衡而增加到百分之几。



α -石英是跟这些溶液平衡的稳定固相, 经过两到三周以后按每天约 2 毫米的速度在 α -石英籽晶上成长起来。

合成压电石英晶体的价格每千克约值 15 英镑, 在 1967 年的世界产量已超过 35000 千克。在这年单是美国生产的就已超过 23000 个压电石英装置(从天然的和合成的两种来源制得的)。这种装置包括频控和调频用的振荡器和滤波器以及换能器和拾音器等机电元件。

石英玻璃

石英玻璃是有典型散射 X 射线的衍射图样的玻璃, 它经常跟有无规原子结构的无定形物质结合在一起。除了象图 9 模型中个别 SiO_4 四面体的无规排列外, 石英玻璃的结构中没有明显的次序。

石英玻璃是用高纯度石英砂先经盐酸和水洗净表面的杂质, 再熔融而制得的。直接冷却熔融物而制得的玻璃, 因为有微细空气泡而是半透明的。一种更昂贵的透明等级的玻璃是这样制造的: 把玻璃加热到 1070 K 后在水里迅速冷却, 使玻璃碎成

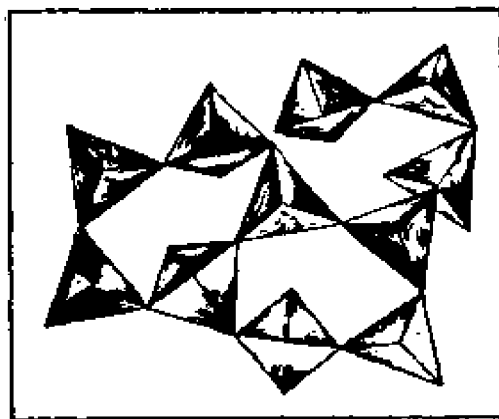


图 9 石英玻璃中 SiO_4 正四面体的无规排列

细粉，再使这种细粉在 2100 K 的真空中重新熔融以除去空气。其它方法有四氯化硅在氢气焰中的气相氧化，再在 1800 K 把得到的细二氧化硅粉再熔融。

石英玻璃所以加工困难，是因为它的软化温度 (1800~2300 K) 非常高，熔融后的粘度高以及凝固后的硬度大。这就使石英玻璃器皿比玻璃、陶瓷制品价格高，限制了它原来因热膨胀系数小、抗热震能力大、能透过紫外线和有化学惰性而可能有的更广泛的用途。已经发明用粉末在 14兆牛/米^2 和 1470 K 的烧结技术来生产略带小孔的产品，它在这种较低温度下制造比较便宜。石英玻璃纤维和弹簧 (有时当作石英纤维) 是由牵拉热软的棒状物制造而成的。

石英玻璃很多用在科技设备中，因此价格较高也可以。半透明或透明的石英玻璃，被吹制成各种化学玻璃器皿，这些器皿用于高温反应、紫外光化反应以及普通玻璃和陶瓷的组成离子会引进不需要杂质的反应，例如对涂料、荧光灯和阴极射线管用的煅烧无机磷光体。其它热学方面的应用还有温差电偶套、保护红外热辐射器 (石英玻璃能透过高比例的 1~2 微米红外辐射线) 元件的套管以及电炉中热辐射加热元件的模架。

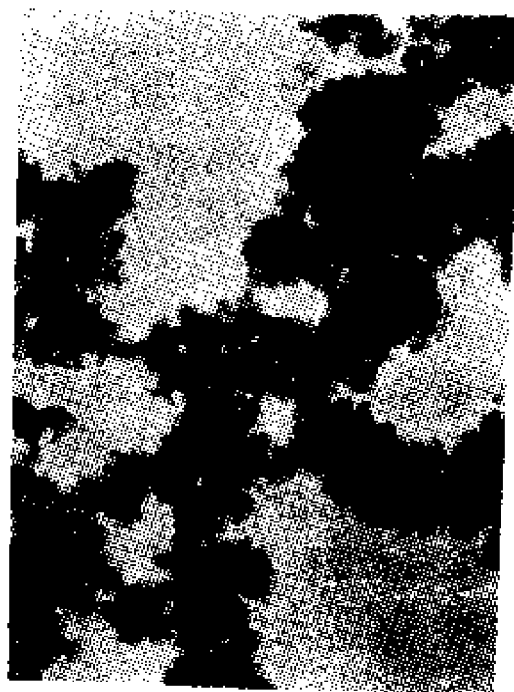
要得到用来使半导体和集成电路钝化和绝缘的二氧化硅薄层，要由硅的氧化、硅石的蒸发和溅射，或由挥发性硅化物 (如四乙氧硅烷) 的热分解，并控制二氧化硅呈玻璃状。石英玻璃优越的尺度稳定性和超声传递的性质使它用作雷达系统和计算机里信号延迟装置中换能器之间的联接物质。石英玻璃制的外壳用来罩住水银蒸汽灯，它发出的紫外线透过外壳，遇到外壳外表面上的磷光体层后变成可见光。许多需要很好透过紫外线的光学设备使用石英玻璃制的三棱镜、透镜和小

窗。一些阿波罗宇宙飞船的太阳电池以及外面的观察窗都用石英玻璃。当熔融石英制造工艺有改进时，石英玻璃的较大应用之一是制作大型天体望远镜的凸透镜，那里的单块就有 3.8 米大的直径和 50 毫米的厚度。

硅胶

硅胶是有多孔结构的无定形二氧化硅，可以由酸化硅酸钠溶液制得。未游离的过渡中间产物 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 自动聚合成三维交联的因为含水分而膨胀的橡胶状凝胶。让这种凝胶硬化后洗涤、干燥和煅烧成坚硬物质，然后制成所需大小的颗粒，它们可以从几毫米直径的大颗粒到直径几微米的小颗粒。电子显微图如图 10(b)，表示硅胶粒子由很多细颗粒的附聚物组成。这使硅胶有微孔结构，它的有效面积可达 $700 \text{ m}^2/\text{克}$ 。因此，硅胶对主要由氢键结合的水或其它极性分子有大的吸收量。就是这种性质，使硅胶在工业上主要用作干燥剂，主要应用于包装，保护那些容易腐蚀或生长霉菌的商品。硅胶也广泛应用在工业上，作为气体和有机溶剂的干燥剂。空气可以用这种方法干燥，得到低到 200 K 的露点。硅胶能吸收重量达到它本身一半的水分，这过程是可逆的，要再生需加热到 420~470 K。它加入钴盐，可以自动指示湿度，钴盐使硅胶在干燥时呈蓝色，在水合时呈淡红色。

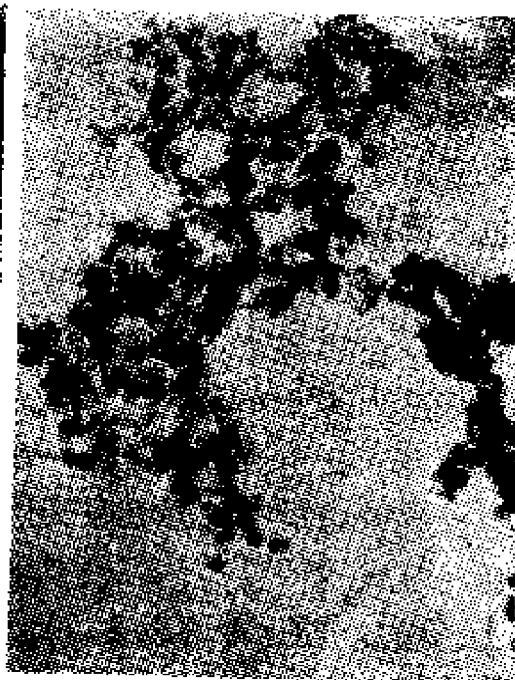
硅胶曾用来选择吸收天然气和液氧厂里氧气流中的液态烃。较少量硅胶用作原油裂化成石油馏分时的催化剂（跟矾土一起），催化剂的载体（如为镍的载体）以及气相色谱中的稳定相。极细的硅胶用作使颜料、油漆和织物面褪光、平滑的“平滑剂”，对墨水、药剂、水泥和粘合剂的稠厚剂，还用作食物和化工业中用粉的防结块剂。



(a)



(b)



(c)

图 10 无定形二氧化硅的电子显微照片

(a) 沉淀硅石 $\times 29,300$, (b) 硅胶 $\times 44,000$, (c) 发烟硅石 $\times 73,300$.

沉淀硅石

加酸到含有可溶性钙盐或其它盐的硅酸钠溶液里，极细的硅石就沉淀下来。这些可溶性盐会妨碍硅醇缩合而产生的交链，防止生成胶状物。经过过滤，洗掉可溶性盐后干燥，得到的硅石粉包含直径约20微米的颗粒，而这种颗粒又是由许多更细的、接近于50纳米大小颗粒的附聚物〔图10(a)〕。

沉淀硅石用在需要它那较细颗粒和表面特性的场合，例如橡胶工业的增强填料、造纸用的填料和涂层料、橡胶硫化剂的载体和抗氧化剂以及橡胶、塑料、化妆品和药剂中常须少量加入的无机酸和香料。

发烟硅石(烟雾硅石)

发烟硅石是在特殊设计的炉子里在1370 K下使四氯化硅或四氟化硅在氧气流中经过气相氧化制得的。这种极细白烟状硅石聚集在旋转的冷滚筒上，被刮刀刮下，成为密度很小(64 千克/米³)轻似绒毛的粉末。发烟硅石通常是极纯(99.8%)的二氧化硅，电子显微鉴定〔图10(c)〕表示有极小硅石颗粒的链、环和簇，这些极小颗粒的直径大约是10 纳米，并有150~500 米²/克的有效面积。发烟硅石的应用就是利用它的这种非常细小颗粒和极大的表面积。

发烟硅石的主要用途是用作需要生成液体的厚涂层时的触变增稠剂。其他用途包括增稠聚脂树脂以制造玻璃增强结构，增稠有机树脂以制作浸渍涂层以及塑料溶胶和滑润脂。这种增稠效应通常在非极性有机溶剂中最有效。这可能是因为各个颗粒之间通过氢键而形成了弱的硅石结构，在这里硅烷醇基团的高表面浓集起主要作用。这种结构于是因切力而可逆地被破坏，发生触变效应。发烟硅石是硅氧烷橡胶里的主

要增强填料，跟碳黑填料相反，它的化学惰性不影响硫化而引入的过氧化物。

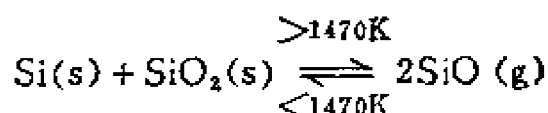
胶状硅石

在水液中呈胶状悬浮的硅石，既可以由在加压下加热在碱性悬浊液中的水合硅胶，使它胶溶来制取，也可以在硅酸钠溶液中用氢置换钠离子的离子交换来制得。起初得到的产物是含有硅醇基团的活性态的硅石，然后它进行硅粒成长，产生含硅石按重量计是20~25%的溶胶，其中胶粒大小在10~15微米范围内。

商品硅石溶胶用钠离子来稳定化。它们用来处理蓝晒、照相复印纸和其它复制用纸。硅石的作用是减小昂贵的成像化学品向纸内扩散。其他的应用有处理织物和玻璃纤维，在地板蜡中作为防溜滑剂，橡皮和以树脂为基底的粘结剂以及砂模的结合剂。硅石溶胶也用作澄清和处理工业废水的凝结剂。

一氧化硅

硅和硅石的均匀混和物在低压下加热到1450 K以上，生成挥发性物质，它在冷却面上凝结成组成上是一氧化硅的薄层。虽然文献上已引用一氧化硅的很多特征常数，但对一氧化硅的固态形式是否存在还有争论，实验资料表明一氧化硅在1470 K以下是热力学不稳定的，它按等摩尔比的硅石和硅歧化回来。



固态或气态一氧化硅都缺乏化学结构或键的可靠证据。蒸气所沉积的薄层，用作半导体元件中连接处的钝化层。

6. 硅 酸 盐

结构类型

硅酸盐,根据结构类型的不同、工艺范围和成吨的用量,已形成一大类化合物。它们包括自然界存在的和人工合成的两方面的物质,也包括陶土、玻璃等人类很早用过的物质。尽管硅酸盐的应用有悠久的历史,而新品种和新用途仍然在发展,典型的象分子筛和硅酸盐离子交换剂。

从完整的晶体到完全无定形的玻璃,硅酸盐有许多形态。晶态结构已经主要地由重金属硅酸盐的 X 射线衍射研究过。从这项研究结果知道,许多真正晶态硅酸盐可以用 SiO_4 四面体的各种排列图式(图 11)来表示。在每个四面体中有一个中心硅原子,在每个顶角上有一个氧原子。四面体由不同方式共用氧原子而连接起来。不被共用的氧原子变成 $\text{Si}-\text{O}^-$ 离子,它的负电荷被有规律地分布在硅酸盐骨架中的正离子电荷所平衡。

最简单的硅酸盐是正硅酸盐,其中硅酸根单元是不连续的 SiO_4^{4-} 四面体,例如 Be_2SiO_4 、 Zn_2SiO_4 、 Mg_2SiO_4 、 Fe_2SiO_4 、 Mn_2SiO_4 和 ZrSiO_4 。只是两个四面体共用一个氧原子时得到焦硅酸盐,例如 $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。在焦硅酸盐中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角变化在 $131^\circ \sim 180^\circ$ 之间。当每个四面体有两个氧原子共用时生成环状或链状两种结构。每个环有三个四面体的环状硅酸盐的例子是 $\text{BaTiSi}_3\text{O}_{10}$ 和 $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_{11}$, 而绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 包含六个四面体形成的环。无限单链状硅酸盐或辉石类硅酸盐,以顽辉石 $\text{Mg}_n(\text{SiO}_3)_n$ 、透辉石

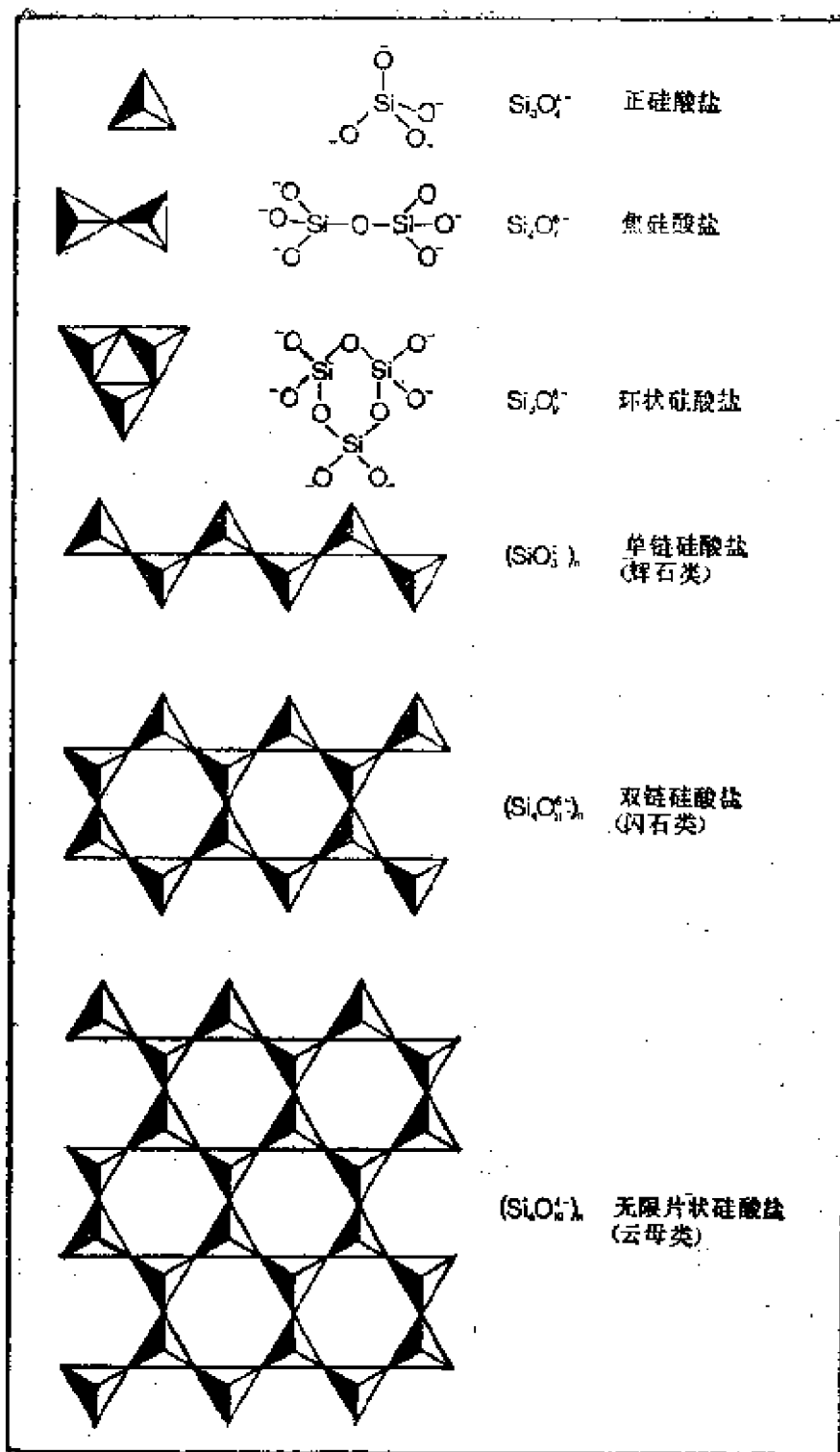


图 11 以 SiO_4 四面体的排列表示的硅酸盐的结构类型

$(\text{Ca}, \text{Mg})_n(\text{SiO}_3)_{2n}$ 、锂辉石 $(\text{LiAl})_n(\text{SiO}_3)_{2n}$ 为典型。在这些结构中阳离子在链和链之间，主要靠静电引力结合。闪石类硅酸盐有双股硅酸盐链的结构，造成石棉的闪石类纤维性质。在机械拉力下，强的共价结合的硅酸盐键保持原样，同时，它的解理面跟链平行地移动。它们常含有氢氧根和多种阴离子。最后一类是无限片状硅酸盐，它有更高比例的共用氧原子。这类硅酸盐中最典型的是云母类，同样显示结构跟物理性质之间清楚的关联。四面体固定在平面层上，其中还有阳离子，解理发生在层和层之间，使它有层状结构特性。最复杂的是当四面体的四个氧原子都共用，产生了不带电的晶态二氧化硅的三维晶格结构。不过，一些硅原子被铝原子取代时，铝硅酸盐骨架变成带负电，它被分布均匀的阳离子所中和。长石、沸石和群青是这类铝硅酸盐的例子。长石是火成岩的主要成分，包括钾长石 $\text{K}[(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_3]$ 和钙长石 $\text{Ca}[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_2]$ 等矿石；后者包含交替的 SiO_4 和 AlO_4 四面体。沸石有值得注意的很疏松的硅酸盐骨架结构，可以说明它用作分子筛(图 17)。

在硅酸盐中 $\text{Si}-\text{O}$ 键是部分共价性的，因此有方向性，并有第34页所列几类有机硅氧烷的有趣结构比较。

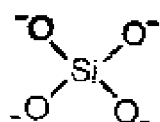
硅酸盐在工艺学上通常分可溶的和不可溶的两种，这些大致决定它们的用途范围。

不溶性硅酸盐

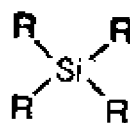
这一类包括在自然界极广泛存在的硅酸盐矿物、几种合成的硅酸盐(例如合成云母和沸石)以及合成的金属硅酸盐。

1. 粘土

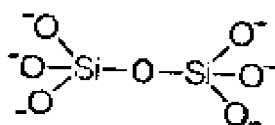
粘土是水化铝硅酸盐的质地很细的沉积物，在自然界常



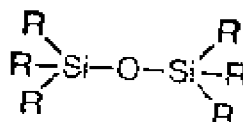
离子型正硅酸盐



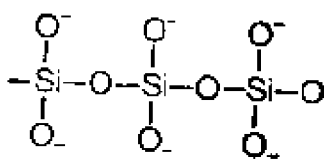
四有机硅烷



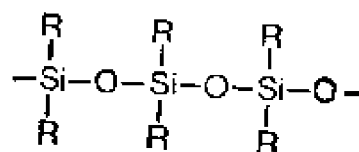
离子型焦硅酸盐



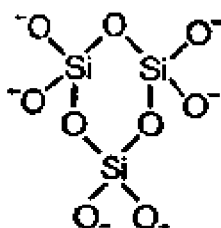
四有机二聚硅氧烷



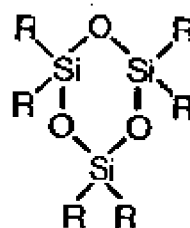
单链硅酸盐



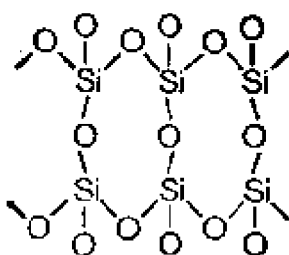
多双有机硅氧烷



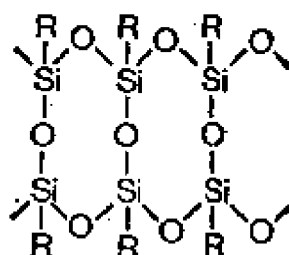
环状硅酸盐



有机环聚硅氧烷



双链硅酸盐



有机倍半硅氧烷 梯形高聚物

无限片状硅酸盐

硅氧烯

网状骨架硅酸盐

有机硅树脂

呈胶状。天然粘土沉积经常也包含石英、方解石、长石和黄铁矿。粘土的特有物理性质是它的粘性，在潮湿时可塑成形的性质，以及在干燥时或高温煅烧后有脆性。粘土中的细小胶粒由结晶的片状硅酸盐组成。图 12 表示四种典型粘土的分子层状结构的横断面。

粘土的主要应用之一是在建筑工业中用来制造砖瓦、水泥、铺地砖、空心砖、排水管和下水道管。世界上用于这些项目的量高达每年几十亿吨。除了蒙脱石在煅烧时收缩太大以外，几乎任何一种粘土都适合于制造普通房屋用砖。煅烧砖瓦时在 $370\sim 420\text{ K}$ 失去游离水，随后在 $770\sim 1170\text{ K}$ 失去氢氧根之间的水。这种失水伴随着硅酸盐结构的改变，高于 1170 K 时硅酸盐结构完全改变，产生新的结晶态。在 $1300\sim 2000\text{ K}$ 间完全熔融，这熔融范围的下限适用于那些含铁质、碱金属或碱土金属较多的粘土。粘土和石灰石或无水石膏一起，用来制造普通水泥(见第47页第7节)。

高岭土 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ，是粘土的主要部分，用来制造白色陶瓷器、瓷器、白坯瓷器和许多耐火材料。它广泛地用作造纸、某些塑料和橡胶的填料和白色颜料。

在冶金工业广泛用来制造铸造熔融金属的模子的型砂，主要由砂和粘土组成。皂土通常用于铸造，作为砂子的结合剂。皂土在冶金工业方面的另一个主要用途是把铁矿做成小球。这种铁矿石在精选过程中预先磨细，粘土的结合作用使它变成更便于处理的粒状物。

漂(白)土是一组粘土，用来脱色和精制矿物、植物油和动物油。它们一般是绿坡缕石、蒙脱石或高岭土。它们的漂白性质跟它们的高吸附性能有关。这种吸附性能来源于硅酸盐结构的层间空间能渗入油类杂质中的有色有机分子或阳离

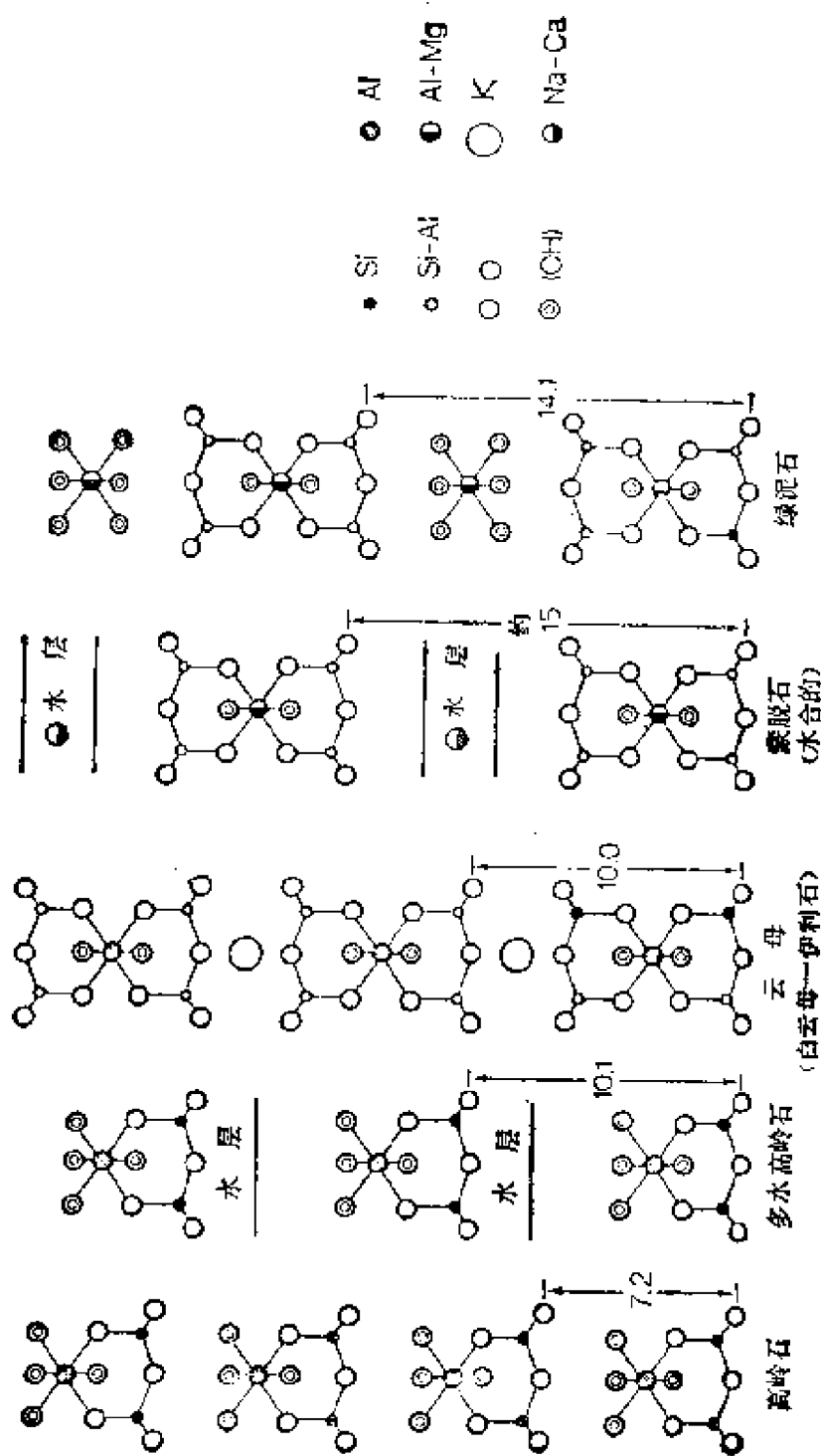


图 12 几种层状晶格硅酸盐的结构示意图(以Å为距离单位)

子。根据它的吸附性，漂(白)土的另一种用途是在农业上作为杀虫剂、杀霉菌剂的载体，并用在动物厩肥耕作法里。

在石油工业中的主要钻井法是转动法。一股液流从空心轴杆的空心处喷注下去，再从轴杆和洞壁之间回升到地面，并把钻头钻下的碎屑带上来。为此在这里要用大量调节到大约 15 毫牛顿·秒/米²粘度的皂土悬浊液。

粘土的一种重要化学应用领域就是作为催化剂，特别是用在石油馏分的裂化中。皂土、多水高岭石和高岭石都可以用，但是必须除去铁和重金属等毒物。在制备催化剂时，粘土皂用热硫酸处理，使粘土表面产生酸基，再洗涤、做成小球，最后加强热。

2. 石棉

在这个标题下将出现存在于自然界的如下表所示的各种晶质纤维状硅酸盐。

表 3 石棉的种类

石 棉	
纤蛇纹石 (白石棉) $3\text{MgO}, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	闪石类
	直闪石 $7\text{MgO}, 8\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$
	透闪石 $2\text{CaO}, 5\text{MgO}, 8\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$
	钠闪石 (蓝石棉) $\text{Na}_2\text{O}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{FeO}, 8\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$
阳起石 $2\text{CaO}, 4\text{MgO}, \text{FeO}, 8\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$	铁石棉 $5.5\text{FeO}, 1.5\text{MgO}, 8\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$

石棉矿的呈纤维状，可以说是跟它们的硅酸盐结构直接

有关的。纤蛇纹石是产量最多的一种，主要有片状结构〔图 13(c)〕，但是硅酸盐层卷得很紧，形成象显微图 13(b) 所示的细丝状管。闪石有双链硅酸盐结构〔图 11 和图 13(f)〕，很明显，这是跟它们的纤维晶状形态有关的。天然石棉是在高温和高压条件下形成的。它存在于许多岩石中，当裂缝宽度达到 1~300 毫米时就带有垂直于裂缝方向的成形纤维(图 14)。石棉的最大生产国是加拿大和苏联，两国的总产量超过世界三百万吨总产量的 80%，其中 96% 是纤蛇纹石，所占比例较少的青石棉(2%)和铁石棉(2%)主要是从南非开采的。

石棉大多数的用途是利用它的高抗张强度以及因此用在合成中的纤维强化效应。它的主要用途是制造石棉水泥产品，做成平板、瓦楞屋顶板、瓦、天落水管和水檐等。这些产品经常包含 10~16% 的石棉。石棉的其次重要性在于制作合成物，其中的连续相是一种有机热塑性或热固性树脂。这些合成物包括沥青地板和聚氯乙烯地面砖。纤蛇纹石石棉和苯酚树脂结合在一起，用作汽车上制动器套筒和离合器衬片。这些合成物和许多其它承重摩擦器件的摩擦性能，很大程度上决定于石棉纤维的物理性质和化学性质。

纤蛇纹石和蓝石棉的较大和较昂贵的品种，用来制作防火衣服和织物、安全帘和输送带。闪石纤维对结构强化塑料来讲有最好的强化性能，并有优良的抗化学性能，这种性能使它们和塑料或橡胶一起，制作存在锈蚀问题的垫圈、接头和电池组的外壳。蓝石棉有很好的抗化学腐蚀性能，用来制作抗酸的过滤布、电解池中的隔板和排烟气的气流调节器(或风档)。

在热液情况下(在 570~620 K、10 兆牛顿/米² 的压强条件下经过几天的时间)，纤蛇纹石(从硅胶和镁盐溶液合成)和

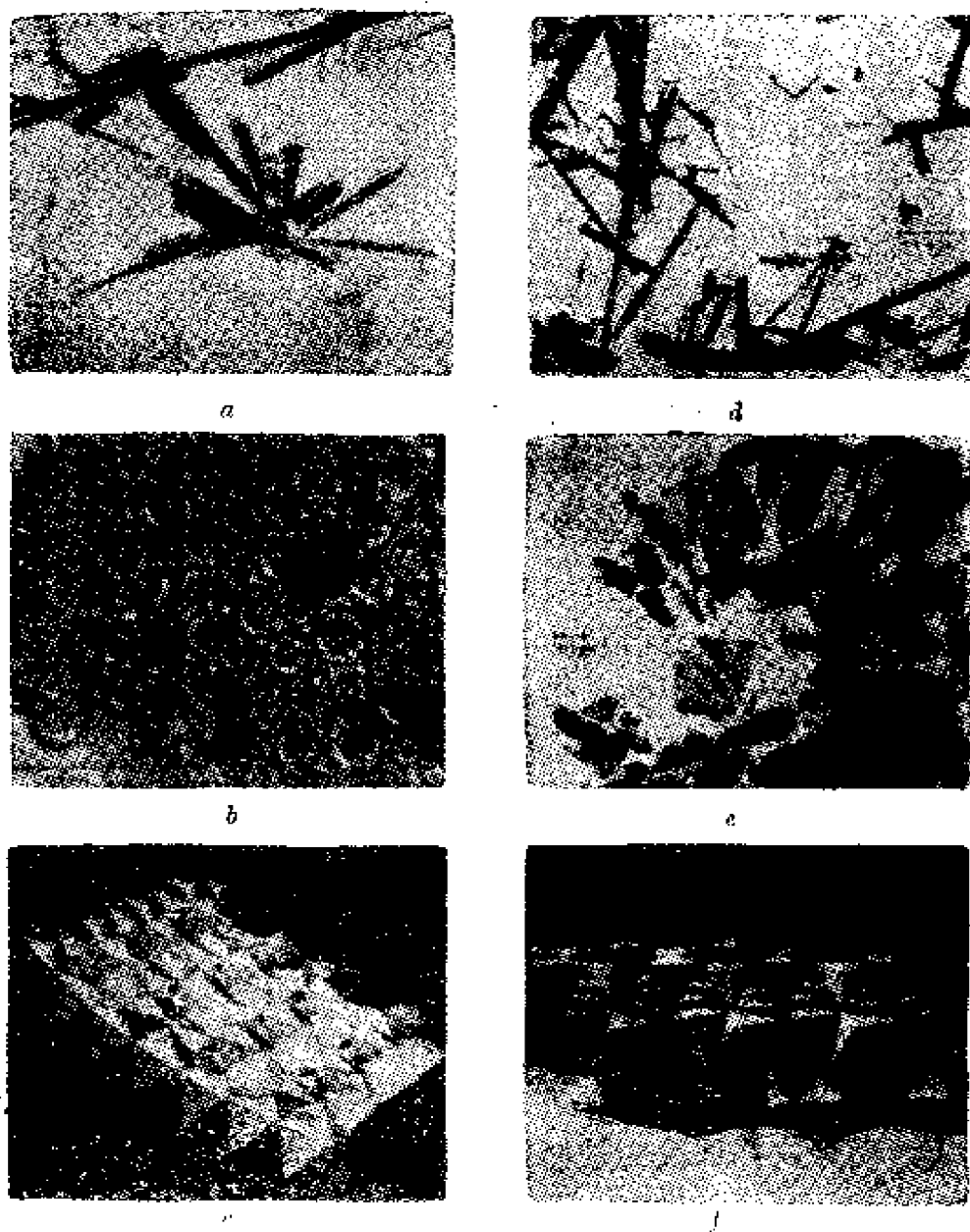


图 13 纤蛇纹石和闪石中 SiO_4 四面体的电子显微图及其模式图
 纤蛇纹石(左): (a) 轴视, (b) 横断面, (c) SiO_4 四面体的排列
 闪石(右): (d) 轴视(钠闪石), (e) 横断面(钠闪石),
 (f) SiO_4 四面体的排列。

氟化闪石的合成已经以实验室规模得到成功。到现在为止,

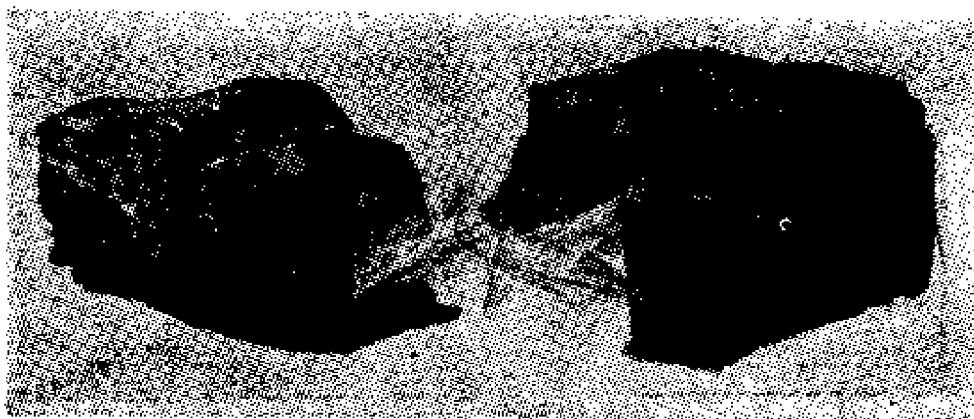


图 14 蓝石棉裂缝断面显示的纤维性质

这些反应主要是有学术意义，合成石棉还没有用在工业上。

石棉如果以空气中尘埃形式存在，就形成严重影响健康的公害，这种尘埃能引起肺的纤维化、恶性胸膜或腹膜癌。石棉法规拟定了安全防护措施，防止石棉工人遭受这些危害。

3. 云母

云母构成一组矿物。虽然它们有很不一样的物理性质和化学性质，但是它们都有层状硅酸盐结构(图 11、12)，因此都有片状形态和完全的层状裂开。它们都有通式 $X_2Y_4-6[(Si_nAl_{6-n})O_{20}](OH, F)_4$ 。工业上最重要的两种是有晶胞式 $K_2Al_4[Si_6Al_2O_{20}](OH)_4$ 的白云母和 $K_2(MgFe^{2+})_6[Si_4Al_2O_{20}](OH, F)_4$ 的金云母。每个重叠硅酸盐层的厚度约 10 \AA ，而钾这界面因为是微弱的键合面，云母分裂时就在这里裂开。

钾云母在工业上很重要的特性是它的高电阻和高的介电强度、低功率因素、好的热稳定性和抗酸碱性，再配上韧性和透明性。

云母矿床在地理上很分散，甚至象印度的比哈尔邦的那些最重要的矿中也有，最有用和最昂贵的云母晶体或“书册

云母”的存在也是间歇和无法预报的。最高级的云母是澄清和“红宝石色”的白云母。铁离子或亚铁离子取代铝离子，就得到绿色或深色的云母，它们的电性较差。云母的世界年产量超过20万吨。

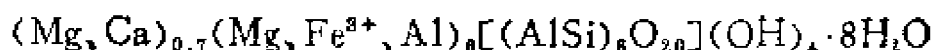
高级云母的主要用途是制造电子阀和电子管，高温蒸汽锅炉水位的指示玻璃管和调节器隔板。低级云母用作家庭器具如烤面包电炉和电熨斗中的承热元件。薄层云母主要用在电器工业上制造电容器。金云母在电性上比白云母差些，但能经受高达 1300 K 的温度，而白云母只能达到 770 K。品质合格、大小足够的能适合上述用途的云母片，在开采到的云母中只占 3~8%。工业用的大部分云母是复合材料状态的。云母碎片跟虫胶或合成树脂的结合物广泛用作重型电机的定子和转子中铜导体上的绝缘物以及用在变压器中。不能再割裂的被剥落下来的云母屑，经磨细再跟玻璃和树脂结合，制成片状物或可以正确地机制成其它成型物。其它含云母的复合材料有纸、带和板。

合成云母能从容易得到的原料在大气压下制成，价格便宜、数量无限、纯度又高，所以变得越来越重要。用途最广的是氟金云母 $K_2Mg_6Al_2Si_6O_{20}F_4$ ，它是使磨得极细的氟硅酸钾、钾长石、氧化铝、氧化镁和石英的混合物在约 1700 K 下用内电阻或电弧电阻熔融而制得的。生成的固态物或“铸料”，用炸药炸开后再粉碎。它主要用于制结合有玻璃的产品，它有很好的高温稳定性(熔点 1660 K)以及一致的高而可控制的纯度。氟金云母容易发生阳离子交换反应，例如， Ba^{2+} 、 Na^+ 、 Li^+ ，取代 K^+ ， Li^+ 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 取代 Mg^{2+} 。

4. 蛭石

蛭石是自然界存在的很近似于云母的片状结构的硅酸

盐，它的组成符合下面的化学式：



这种矿物在它的自然形态时很少用处，但是在灼烧时它放出硅酸盐层间的水分，呈鳞片状剥落，体积膨大到原有的15倍。这种低密度的鳞片状产物在轻质混凝土、灰泥和水泥中用作隔热和隔音的材料，在农业上用作园艺无土栽培的媒质、土壤改良剂和肥料的载体。蛭石的各种用途还包括作为纸张、塑料和油漆的填料和扩展剂以及用作包装物料。

5. 硅酸盐玻璃

美国材料试验协会曾把玻璃定义为“已冷却硬化而未结晶的无机熔融物。”在硅酸盐玻璃中，结构凝成无定形的不规则硅酸盐网状结构，如图15所示。商品玻璃有700多种不同的组成。其中四种主要的硅酸盐是钠玻璃、硼硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃和铅玻璃。

当硅石跟碳酸钠强热到混和物的熔点时生成硅酸钠，冷却时就变成玻璃。当硅石对碱的摩尔比小于1:1时，玻璃是水溶性的，这在“可溶性硅酸盐”(第49页)里叙述。在钠玻璃里加入增加稳定性的氧化物，来减小它的溶解度，增加它的化学稳定性。最常用的配方，包含大约72%的硅石、15%的苏打、10%石灰和氧化镁、2%矾土以及1%的杂氧化物。这物质在约1800 K下熔融。钠玻璃占有所有制造的玻璃量的90%，用作一切普通用的玻璃瓶，如窗玻璃和电灯泡等。平板玻璃被制成有精确容限(tolerance)的薄板状，而大量磨平和打光操作已被浮法玻璃生产法代替，在这里玻璃是在槽里的熔融锡面上连续生产的，如图16所示。

硼硅酸盐玻璃含有10~15%的氧化硼，它取代钠玻璃中的钙、镁和部分钠的氧化物。它能降低玻璃的热膨胀系数，

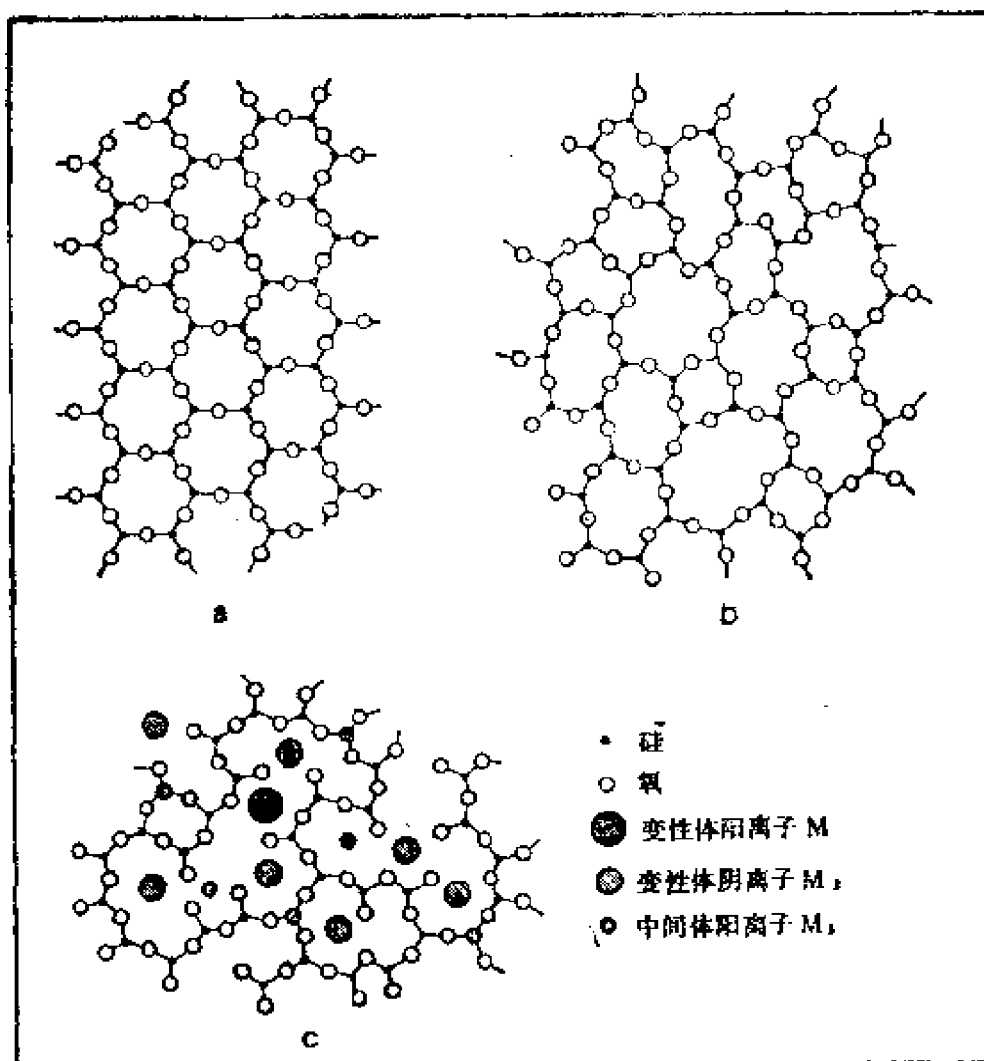


图 15

(a) 结晶硅酸盐, (b) 普通硅酸盐玻璃,
(c) 多组分硅酸盐玻璃的两维示意图。

提高抗热冲击性和软化点。硼硅酸盐玻璃用作实验仪器、家用玻璃烹调器、图章玻璃和望远镜镜头。

铝硅酸盐玻璃含约15%的矾土,比普通玻璃硬些。含低碱量的这种玻璃有良好的化学性能,用于需要良好介电性能(如薄膜电路的衬底)或需要极高软化温度(如点火管)的用途

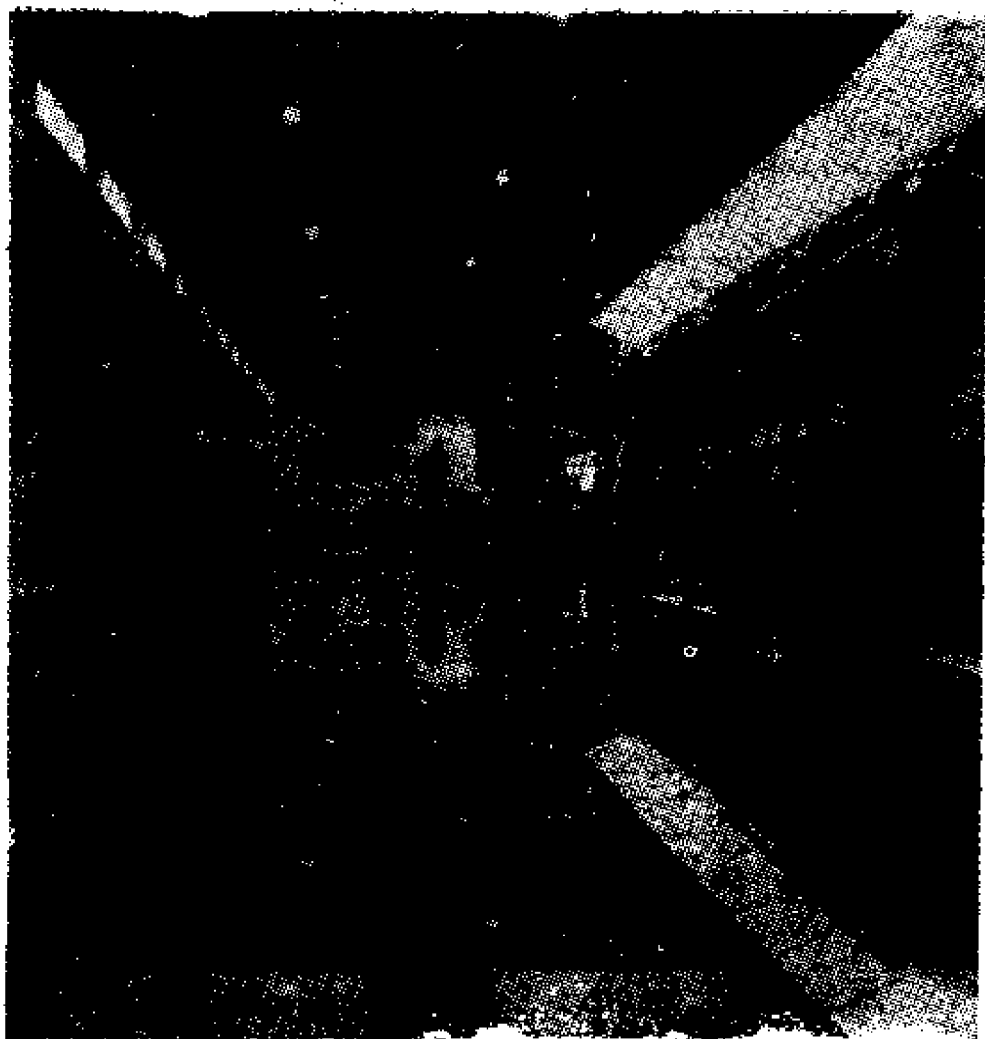


图 16 正离开生产线的平板玻璃

中。以长石为氧化铝来源的铝硅酸盐玻璃，生产很便宜，越来越多用来制造“不用存放”(用了就丢)的饮料瓶。

铅玻璃含有氧化铅，它是良好的助熔剂，而减小电阻不象碱性氧化物那末多。铅玻璃有高折射率、高密度和低软化温度。它们用于荧光灯管、避辐射的窗玻璃，光学仪器和品质玻璃艺术品。

玻璃的销路不断增加，很大原因是玻璃纤维能用作热绝

缘体(在屋顶、致冷机等中)和用来制造船只、车身、电的层压制品所用的玻璃/树脂复合材料中。用来拉丝的玻璃的组成随用途而不同。钠玻璃用在对气候影响、化学稳定性不重要的场合。对比较重要的应用要用E玻璃,它是含氧化钙和少量碱成分的铝硼硅酸盐玻璃。

虽然硅酸盐玻璃的理论强度很高,但是实际上难做到发生这种强度,差别的主要原因是玻璃的表面缺陷。玻璃耐压缩能力相当强,但不耐拉伸,有好几种改进强度的方法,包括在表面上引进压应力。用煤气焰进行热回火是一种工艺,它常用来制造增韧汽车挡风玻璃。已经发现还有更新的化学增韧技术。铝硅酸盐玻璃特别经得起这种处理,例如把玻璃浸在800 K的硝酸钾浴中,玻璃表面就发生离子交换,使 K^+ 取代 Na^+ 。较大量的钾离子在玻璃表面上占较多位置,产生内部所没有的压应力。化学钢化玻璃已经用作航空器的窗玻璃。

6. 合成的不溶性硅酸盐

铝、钙和镁的硅酸盐在工业上是重要的。它们通常是在硅酸钠溶液中由加入合适的金属可溶性盐经沉淀而制得的。

为此,在硅酸钠溶液里加硫酸铝,它的沉淀状形式用于纸张的上浆、颜料的表面改进、矿物油的脱色、制造群青颜料和用作橡胶和纸张增强填料。

沸石是有很开放的硅酸盐骨架结构的铝硅酸盐,这种结构使它们有独特的吸收性能,因此使它们有特殊的用途。它们的一般组成是: $M_x^{+z}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]z \cdot H_2O$ 。许多沸石存在于自然界(例如八面沸石 faujasite, $M = Na, Ca$, $x = 64$, $y = 128$, $z = 256$; 菱沸石 chabazite, $M = Ca$, $x = 4$, $y = 8$, $z = 13$; 钠沸石 natrolite $M = Na$, $x = 16$, $y = 24$, $z = 16$, 和毛沸石 erionite $M = Ca$, $x = 9$, $y = 27$, $z = 27$)。那些在工

业上已显得重要的，如石油裂解催化剂、分子筛和离子交换剂，可以由硅酸钠、铝酸钠跟氢氧化钠溶液反应来合成。形成的凝胶在370 K左右的温度下，让它缓慢地结晶。生成的铝硅酸钠晶体中的钠离子，可以再用钙离子或其它阳离子来

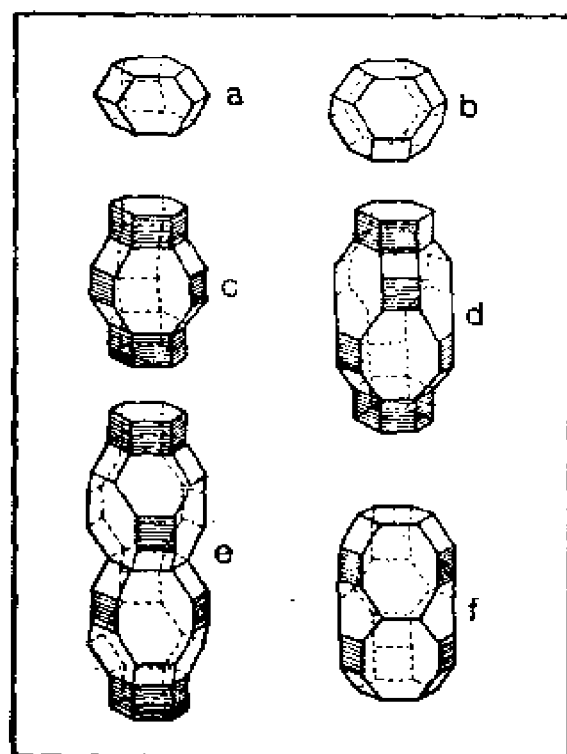


图 17 在笼状结构分子

筛中空穴的骨架图

(a) 钙霞石, (b) 方钠石, (c) 钠菱沸石, (d) 菱沸石, (e) 插晶菱沸石, (f) 毛沸石。

(氧原子没有表示, 阴影部分

相当于双六员环。)

细孔的直径很一致，这使这些硅酸盐有它们显著吸附选择性和分开不同大小、不同形状分子的能力。就是这种性质，使这类化合物得到“分子筛”的名称。

沸石分子筛用于实验室和在工业规模上作为选择吸附剂、催化剂和阳离子交换剂。在实验室规模上，这些分子筛

交换，得到需要的分子筛类型。在新鲜制品中，在开放的硅酸盐骨架中的孔隙里占满了水分子。沸石的活化包括在仔细控制的条件下加热，驱除这些水分，而在活化时铝硅酸盐骨架结构不发生变动或扭曲，这是有用的沸石的特点。这些原始的晶粒，通常直径是 $1\sim 5\mu\text{m}$ ，使它跟粘土粘合剂结合，挤压成所需大小的小丸，供工业使用。

一些典型沸石的笼状结构见图 17。孔穴和细孔直径的范围是 $4\sim 15\text{\AA}$ 。

对一种特定的沸石来说，

的选择吸附性可以由用蒸馏很难做到的分离来说明，例如从异丁烷中分离正丁烷，从甲基环己烷中分离正己烷。正链烷烃的类似分离能在工业规模上实行，从 C_4 到 C_9 范围的烷烃能得到纯粹的正烷烃，用作溶剂和汽油掺和物，而从 C_{10} 到 C_{18} 范围能得到正烷烃，用来制造生物降解去污剂和增塑剂。

分子筛对水、其它极性小的分子以及不饱和脂肪族化合物有特别高的亲和力。作为干燥剂，分子筛有超过硅胶和铝矾土的优越性能。因为，在达最大容许水浓度时它有 3~4 倍的水量，并且这一点在温度波动不太大时几乎不受影响。用分子筛的较重要干燥操作有天然气的脱水，干燥卤化烃冷冻剂，干燥压缩气体如空气、氧气、氮气、氢气、氮和裂化石油气，以及干燥液体，包括丙烯、丁烯（在用作烷基化的馈入液流中和以后用在高辛烷值的汽油里）和一些洗涤用油。分子筛用于净化的有在空气分离厂中除去馈入空气里的二氧化碳，从天然气和碳氢化合物馏分中除去硫化氢和硫醇。

合成沸石在结构的空穴中消耗吸附较弱的阴离子，来浓集强烈吸附的阳离子，起象阳离子交换剂的作用。由这种性质的用途有从硬水里除去钙、镁等盐基，净化糖汁、糖浆，以及用作药剂中的解酸剂。沸石比有机离子交换树脂优越，因为它有较低的溶解度，较高的耐磨性以及能经受极多次再生循环的能力。

从 1964 年以来，沸石分子筛已经大量地取代硅矾土，用作石油工业中的裂化催化剂，它的优点是活性较高，不容易中毒和结焦较少。分子筛中的碱金属离子常常被其它金属离子取代。

7. 钙和镁的硅酸盐

碳酸钙或硫酸钙跟硅酸钠溶液反应，生成极细的碳酸钙

沉淀。当粘土颗粒用作水泥的增塑剂或用作塑料、橡胶和涂料的颜料和填料时，碳酸钙就以这种沉淀形式，用来对粘土颗粒作表面处理，使它们更容易分散。水化硅酸钙已被用作食物产品和矿物油脱色用的吸附剂。

硅酸钙生成的细节，已在有关水泥的络合物化学中广泛地研究过。普通水泥是混凝土、砂浆和石棉水泥产品的粘结成分。混凝土的生产规模比任何其它人造材料都要大。在1963年的世界消费量的估计是30亿吨，就是按世界人口计每人1吨。普通水泥是由粘土和石灰石或硬石膏的混和物在回转窑中于1300~1800 K下煅烧制得的。应用硬石膏时，得到副产品硫酸。当这混和物沿着回转窑前进时，温度逐渐升高，连续发生各种反应。在1300 K，游离的和结合的水以及二氧化碳已经失去，固态物料开始反应。在最热区，20~30%的混和物被熔融，反应很快地发生，生成小圆块状的水泥熟料，使它冷却，跟石膏混和，减小它的硬化速度，最后磨细。水泥熟料包括四种主要化合物：硅酸三钙 $[(\text{CaO})_3(\text{SiO}_2)]$ ， β -硅酸二钙 $\beta\text{-}[(\text{CaO})_2(\text{SiO}_2)]$ ，铝酸三钙 $[(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)]$ 和属于 $[(\text{CaO})(\text{Fe}_2\text{O}_3)]\text{-}[(\text{CaO})_6(\text{Al}_2\text{O}_3)_2(\text{Fe}_2\text{O}_3)]$ 固溶液系的铁氧体相。水泥跟水混和后的硬化很复杂，因此还没有得出过一个定量理论，来说明在水泥里存在的各相之间的反应性或硬化作用。最重要的反应成份是硅酸三钙和 β -硅酸二钙。水化反应是放热的，不仅包括水分子掺入硅酸盐结构，也包括钙离子的配位环境中的变化。水化的主要产物是氢氧化钙和水化硅酸钙。

组成大致是 $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的硅酸镁在商业上用于油、树脂和干洗溶剂的脱色，在药剂中作解酸剂，在肥皂中作乳化剂和抗氧化剂。无定形硅酸镁(由硫酸镁和硅酸

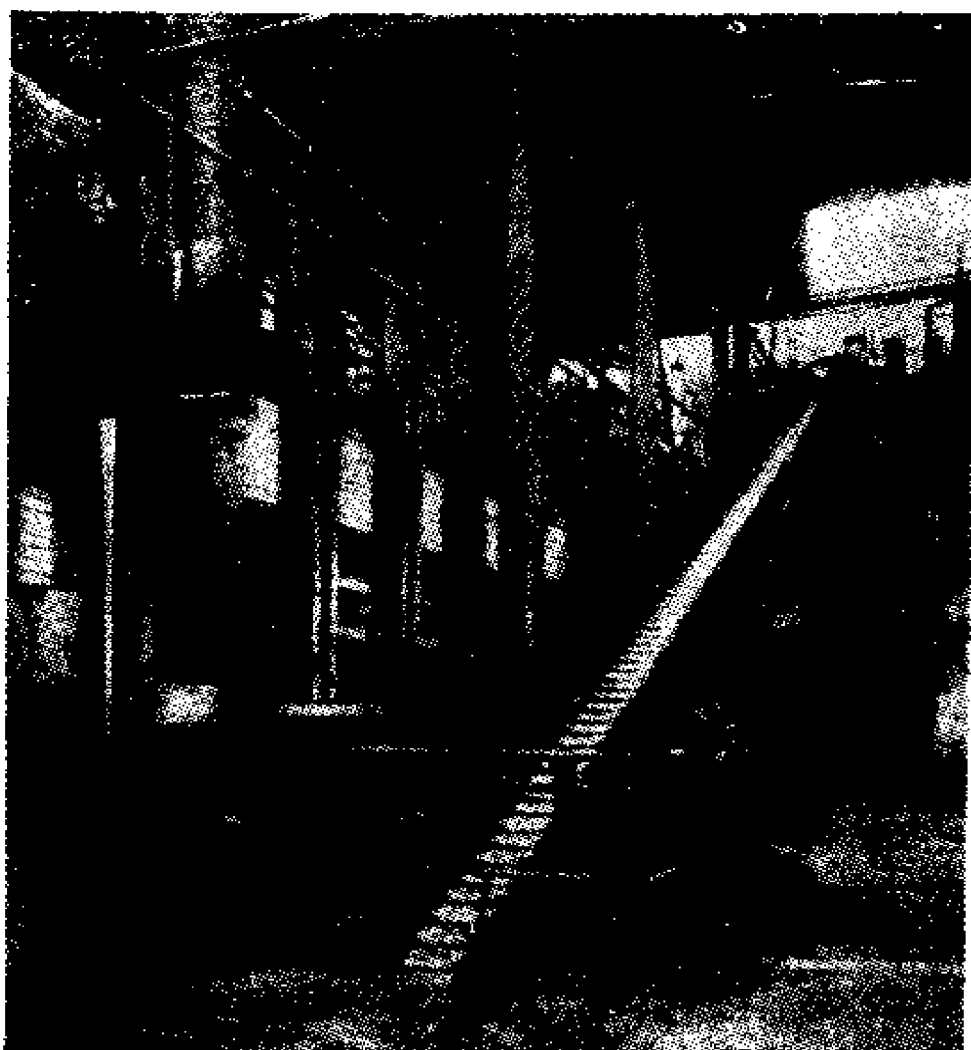


图 18 可溶硅酸钠玻璃的生产。熔融玻璃正在从
炉中流注进入有冷却盘的传动带

钠制得)用作过氧化氢溶液的稳定剂,这种溶液用来漂白纸张和织物。在锅炉馈水里的硅酸盐,可以用镁化合物使它们变成硅酸镁沉淀而除去。

可溶性硅酸盐

可溶性硅酸盐全部是合成材料,通常没有一定的组成,用

砂子和碳酸钠或碳酸钾在制玻璃的窑里在 1700 K 下共熔制得。熔融的玻璃从窑里流入冷却盘里，如图 18 所示。



生成的可溶性玻璃在加压下溶于热水中，滤去一些不溶性玻璃和未起反应的砂子。在 1967 年，固态可溶性硅酸钠和硅酸钾的世界产量估计约为 250 万吨，其中主要是硅酸钠。玻璃的性质随组成而改变，在工业上组成常以 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 的摩尔比表示，它的变动范围大约是 0.5:1~4:1，这个比较高的是较难溶解的。从图 19 的组成图中看出，在比是 1.0 时得到一种明显的化合物。这种化合物在商业上叫偏硅酸钠 $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_n$ ，它有辉石硅酸盐结构，能水化到不同的程度。

可溶性硅酸盐在水里形成澄清或发乳白光的胶体溶液，除非浓度很低，它总是显示非牛顿粘度的性质。这可以用生成多聚阴离子的胶束来解释，特别是 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 的比大于 2:1 时。可溶性硅酸盐的许多用途取决于它水溶液的胶体性质，当用作粘胶剂、粘合剂或是涂层时，它有低的粘度，只要失去较少量水，就变成坚硬的凝胶。

可溶硅酸盐胶束的基本组份的结构，已用光的散射或用气相色谱分析三甲基硅烷基衍生物研究过。结果证明：不连续的正硅酸根离子 SiO_4^{4-} 是最多的一种，还有焦硅酸根离子 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 、线状三硅酸根离子 $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{6-}$ 、环状四硅酸根离子 $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ 和更复杂的多硅酸盐结构。

可溶硅酸盐的各种用途，就它有工业意义需要量的，远远超过 50 种，最大而单纯的用途是在工业上或家庭中的去污剂。碱性较强的硅酸钠广泛应用于牛奶厂、酒厂和软饮料工业中的洗涤瓶子上，并用作重工业工厂的洗涤液。中等碱性的品种应用于洗衣，金属除油和在一般工业中清洗地板和工

作台面的油脂。低碱性产品用在家庭洗涤剂中(时常跟磷酸盐或磷酸盐和碳酸盐一起用)以及用在用手清洗或容易受碱腐蚀的表面(如铝面和釉瓷面)清洗上。

可溶硅酸盐的清洗作用主要因为它有碱性(它使油脂皂化和乳化和使固态尘粒发生反絮凝), 由于它们的分离作用, 也常用作肥皂和洗涤剂的助洗剂。不象肥皂, 硅酸钠不受水硬度的影响, 它还是一种温和的杀菌剂。

硅酸钠的其他用途是用作粘合剂, 特别用于生产瓦楞纸板包装中, 用作耐火材料或耐酸水泥, 以及用作生产硅胶、

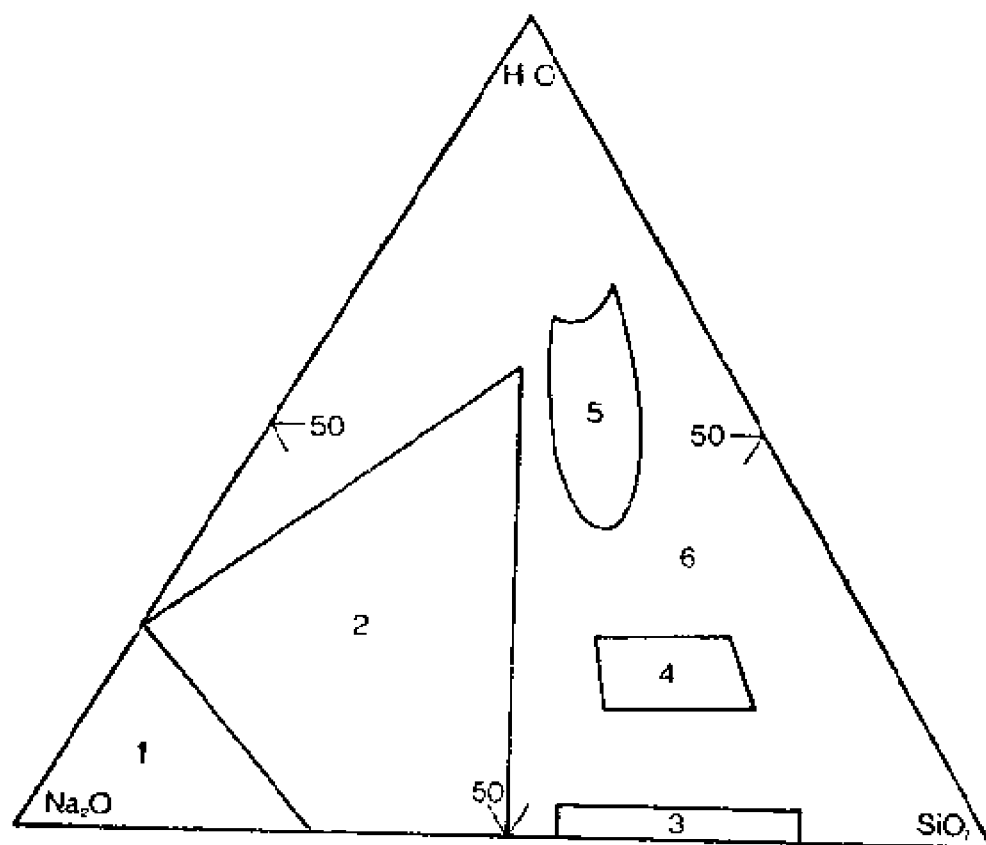


图 19 商品硅酸钠的组成图

- (1) 含有正硅酸钠的高碱性颗粒状混合物, (2) 含有偏硅酸钠和它的水化物为主的晶态颗粒物的组成, (3) 玻璃, (4) 脱水液态物, (5) 商业用液体, (6) 经常不稳定的液体和凝胶。

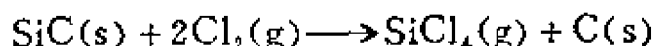
沉淀硅石和胶体二氧化硅的中间产物(见第 5 章)。

各种硅酸钾比钠盐要贵一些，用在必须避免钠离子的地方或者不能有硅酸钠薄膜粉化现象的场合。它们在生产焊条时用作粘合剂，把磷光体粘合到电视和雷达装置中的阴极射线管的屏幕上去时用作粘着剂，以及用作浇铸金属铸件的砂模中的粘合剂。硅酸钾比钠盐更贵，常用在表面涂层料去封堵有孔的表面，用在耐热涂料中和用在玻璃涂料生产中。硅酸钾粉末或溶液在熄灭镁火焰上是有效的。

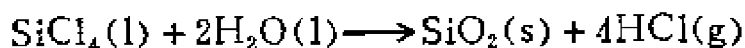
7. 硅的卤化物和醇盐

硅的卤化物

硅跟所有的卤素反应，生成四卤化物，但只有四氯化硅在工业上相当重要。它的主要制法是利用碳化硅跟氯的放热反应。



四氯化硅是无色液体，不象其它碳族元素，它对质子试剂非常活泼，遇水很快水解，生成无定形的二氧化硅。



四氯化硅和氧在高温下的反应，使它主要用在制造发烟硅石（或烟雾硅石，见第 29 页）。在这种用途中，四氯化硅有时代替氯化物。四氯化硅的较少量用途包括合成硅的醇盐（硅脂），制造电子工业所需的特种玻璃和制造高纯硅。

硅也跟氯化氢反应，生成三氯硅烷。在工业制法中用铜作催化剂，在约 570 K 下把硅放在流化床反应器中反应。



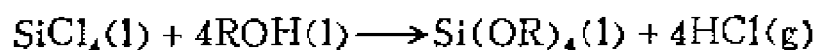
三氯硅烷是无色液体，在 305 K 沸腾，在湿空气中散发出氯化氢烟雾。它的主要用途是制造纯硅（见第 2 章），和在生产某些硅氧烷和有机硅化学品时作为中间产物。

硅也形成一系列含有 Si—Si 键卤化物，通式是 $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ ，其中至少高到 $n=6$ 的化合物已经被分离和检定。目前，它们还没有任何值得注意的商业重要性。

硅的醇盐

已经知道很多烷基的各种硅的四醇盐，它们容易由四氯

化硅和合适的醇反应来制备。



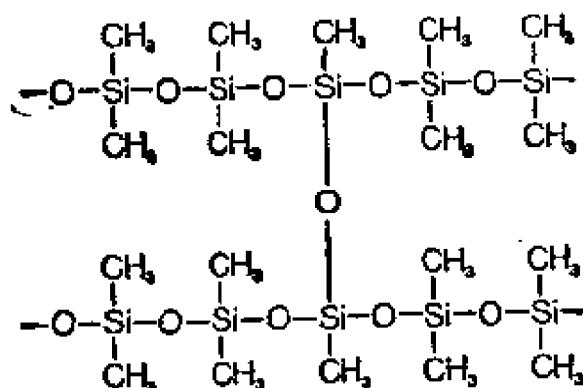
含较低烷基的一些化合物是无色液体,它们遇水就水解。工业上最重要的四醇盐是四乙氧基硅烷,它和它的多聚水解产物乙氧聚硅氧烷(或乙基聚硅酸盐)一起使用,在非铁冶金、浇铸中作为铸模的粘结剂,在含锌粉防锈漆中用作粘结剂和在某些硅氧烷中用作多官能交联剂。

8. 硅氧烷和硅烷基化剂

硅氧烷

1. 结构和性能的一般关系

硅氧烷是合成的高聚物，它们的结构里有交替的硅-氧原子，在每个硅原子上有一个或更多的有机基团。硅氧烷这个名词，一般用来描述那些高聚物和从它们配制得到的工业产物。这些高聚物更正确地应叫做聚有机硅氧烷，这是比较明确的名词，并更能描述下列结构。聚硅氧烷和硅酸盐结构之间的关系已在“结构类型”一节(第31页)中讨论过了。



表示聚有机硅氧烷结构的典型硅氧烷高聚物

作为一般类型的硅氧烷高聚物，就是在组成上介乎纯无机硅酸盐和用在塑料工业中的有机高聚物之间的中间体。硅氧烷高聚物是在商业上已获得重要性的独一无二的一类半无机高聚物，而它们的性质在许多方面反映了它们混杂的组成。

无机的聚硅氧烷骨架由于 Si—O 键的高的平均键能(452 千焦/摩)而有高的热稳定性。而最大的热稳定性受到侧链上有机基团的性质限制。在硅氧烷中最普遍存在的有机基团

是甲基和苯基。有机基团主要是苯基的硅氧烷有最高的热稳定性。对性质有重要影响的聚硅氧烷链的另一些特点是 Si—O—Si 键角能在较大范围内变化(在 100°和180°之间)的围绕 Si—O 键的自由旋转。这意味着,聚硅氧烷能采取一种无规线圈构型,除非受交联约束,它很容易受外力而伸展或变形。这就能解释松弛交联的高分子量硅氧烷的橡胶性能。从聚硅氧烷骨架特点产生的硅氧烷的其它性质,是高度抗紫外线、臭氧和电晕放电的性质。

虽然聚硅氧烷中的 Si—O 键有较大的极性,但是通常并不反映在硅氧烷的性质上。这是因为侧链有机基团的屏蔽,

阻碍 $\overset{\delta+}{\text{Si}}-\overset{\delta-}{\text{O}}$ 偶极的靠拢,因而在聚有机硅氧烷分子间的引力很弱(这种引力的大小跟距离的平方成反比)。在二甲基聚硅氧烷高聚物中受甲基的屏蔽引起的聚硅氧烷骨架的空间屏蔽见图 20。弱的分子间的引力是硅氧烷很重要的特点,它能解释硅氧烷的许多特性。对大多数有机高聚物来说,高聚链之间的引力,当温度升高时逐渐克服,使物理性质和电性能(如粘度、介电常数和功率因素)显著地变化。硅氧烷的这种引力本来就低,因此随温度的变化很小,在温度变化较大时,上述性质的变化也较小。硅氧烷流体的特性是它们的高度压缩性,这被认为是弱的分子间引力留下空间,而在加压力时促使分子靠拢。其他由弱的分子间引力引起的硅氧烷的性质,还有液体的很低的凝固点,硅氧烷橡胶的低硬化温度,硅氧烷薄膜的高气体渗透性,在很大分子量范围内非交联高聚物的维持液态,液体对切应力的高稳定性,以及有机硅橡胶和有机硅树脂直到低温不析出结晶,因此有较低的机械强度等。

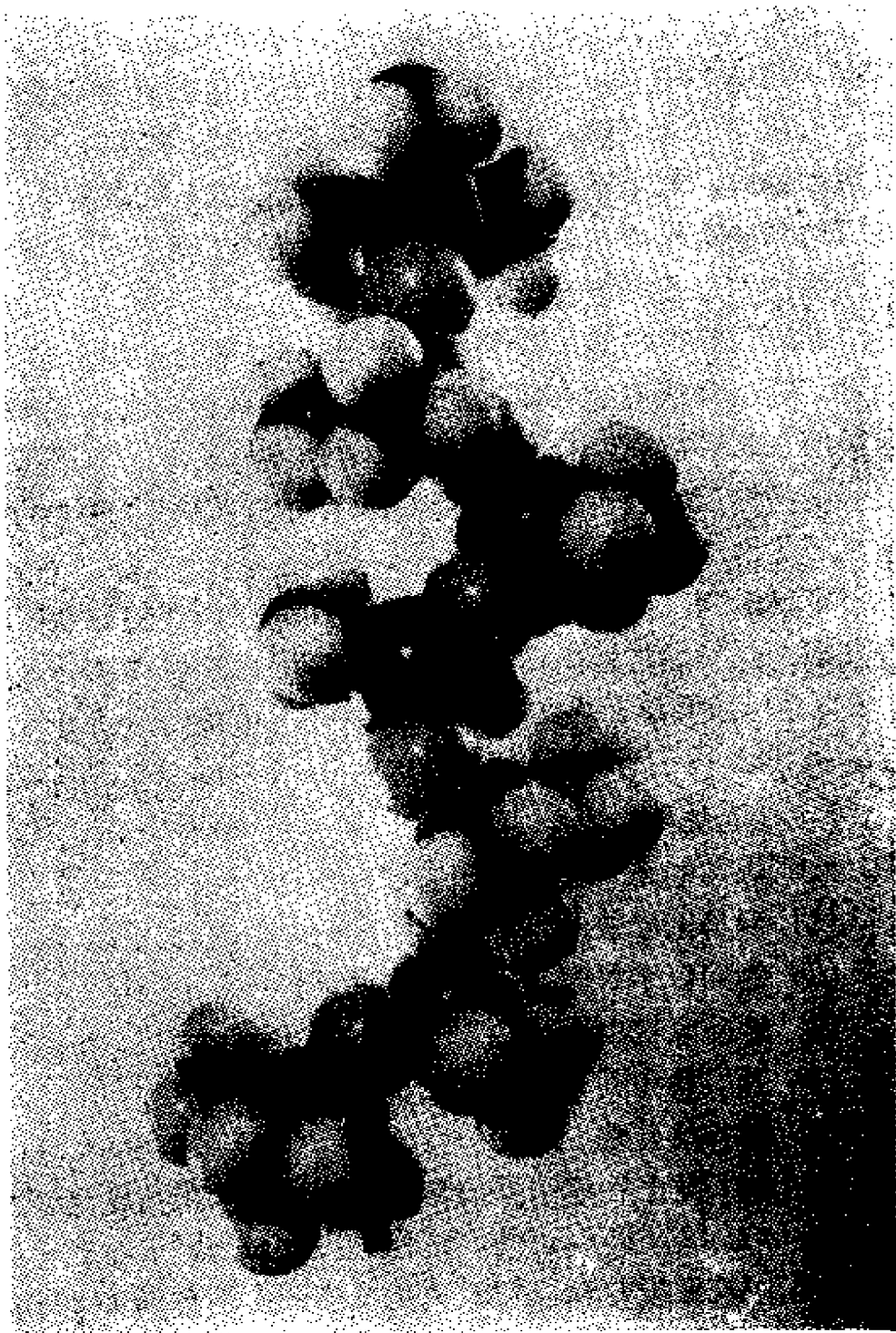


图 20 表示甲基的屏蔽效应的聚二甲基硅氧烷链断片的分子模型

存在侧链有机基团，使硅氧烷有低的表面张力（聚二甲基硅氧烷是 20 毫牛/米），在很大程度上决定它们的表面性质。所以甲基硅氧烷是憎水的，它是良好的防水剂。它们的低表面张力，加上不溶于水，使它们能分散进入并粉碎水泡。然而对某些有机泡沫来说，在其中硅氧烷是可溶的，它们的表面活性常常促进泡沫化。

硅氧烷除受热的浓酸和碱的作用外，通常能抗化学腐蚀。硅氧烷键在酸或碱的存在下加热时会发生重排反应。这种反应被用在从环硅氧烷合成高分子量的聚硅氧烷中。聚甲基硅氧烷的惰性和它没有暴露的极性基团，使它们有生理上的惰性，因此用在医药和移植外科中。

可以看到，把硅氧烷的结构特征和由它们产生的性质结合起来，硅氧烷将得出广阔而多样的应用。这将在第64页第3节更详尽地介绍。在 1969 年，硅氧烷的世界产量估计有十万吨。

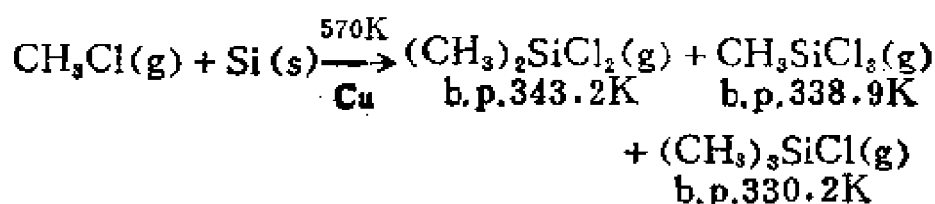
2. 硅氧烷的制造

硅氧烷的制造一般分四个阶段：

- (1) 制备氯硅烷，
- (2) 氯硅烷水解成聚硅氧烷中间体，
- (3) 聚硅氧烷中间体的聚合，
- (4) 用填料和其它添加剂配制聚硅氧烷。

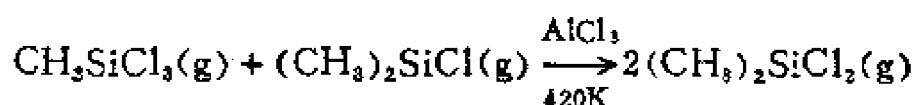
(1) 制备氯硅烷

硅氧烷工业上普遍采用的制备氯甲基硅烷的方法是罗丘 (Rochow) 在 1941 年发现的，通称“直接合成法”。在这个方法中，氯甲烷跟搅拌反应器或硫化反应器中的硅粉（98% 的冶金规格，见第 2 章）反应，这时温度约 570 K，以铜粉为催化剂。

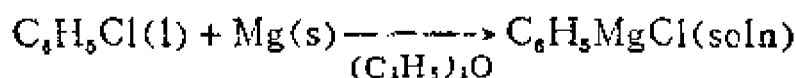
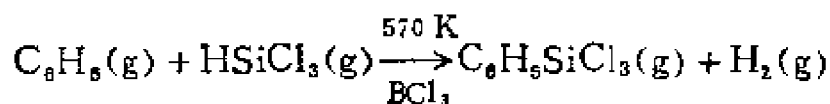
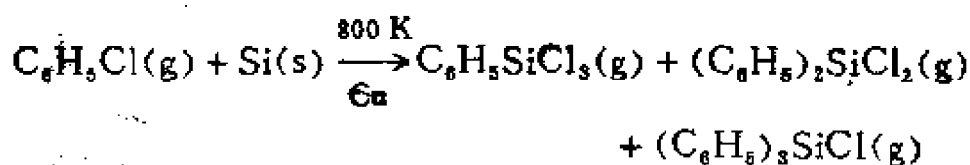


这个反应是放热的，反应条件经常调节到使主要产物二甲基二氯硅烷有最佳产量(>80%)，再用分馏法使它跟其它氯硅烷分离开来。它们的沸点很接近，在工业规模下要用很高的分馏柱(图 21)才能完成分离。在合成硅氧烷中也需要甲基三氯硅烷和三甲基氯硅烷，它们分别用作三官能和单官能的中间体。直接合成法有许多自由基反应的特点，在副产品中发现有甲基氢氯硅烷 $[\text{CH}_3\text{SiHCl}_2]$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ 、氯聚硅烷 $[\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3]$ 、四氯化硅、三氯硅烷、四甲基硅烷和含有 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 基团的硅亚甲基化合物。

应用氯化铝作催化剂的再分配反应，能增加由直接合成法得到的二甲基二氯硅烷部分的比率。



苯基氯硅烷是用直接合成法经苯跟三氯硅烷反应或用格氏反应(Grignard reaction)从氯苯、镁和氯硅烷制得的。后者是工业规模上第一次应用格氏反应的生产方法。



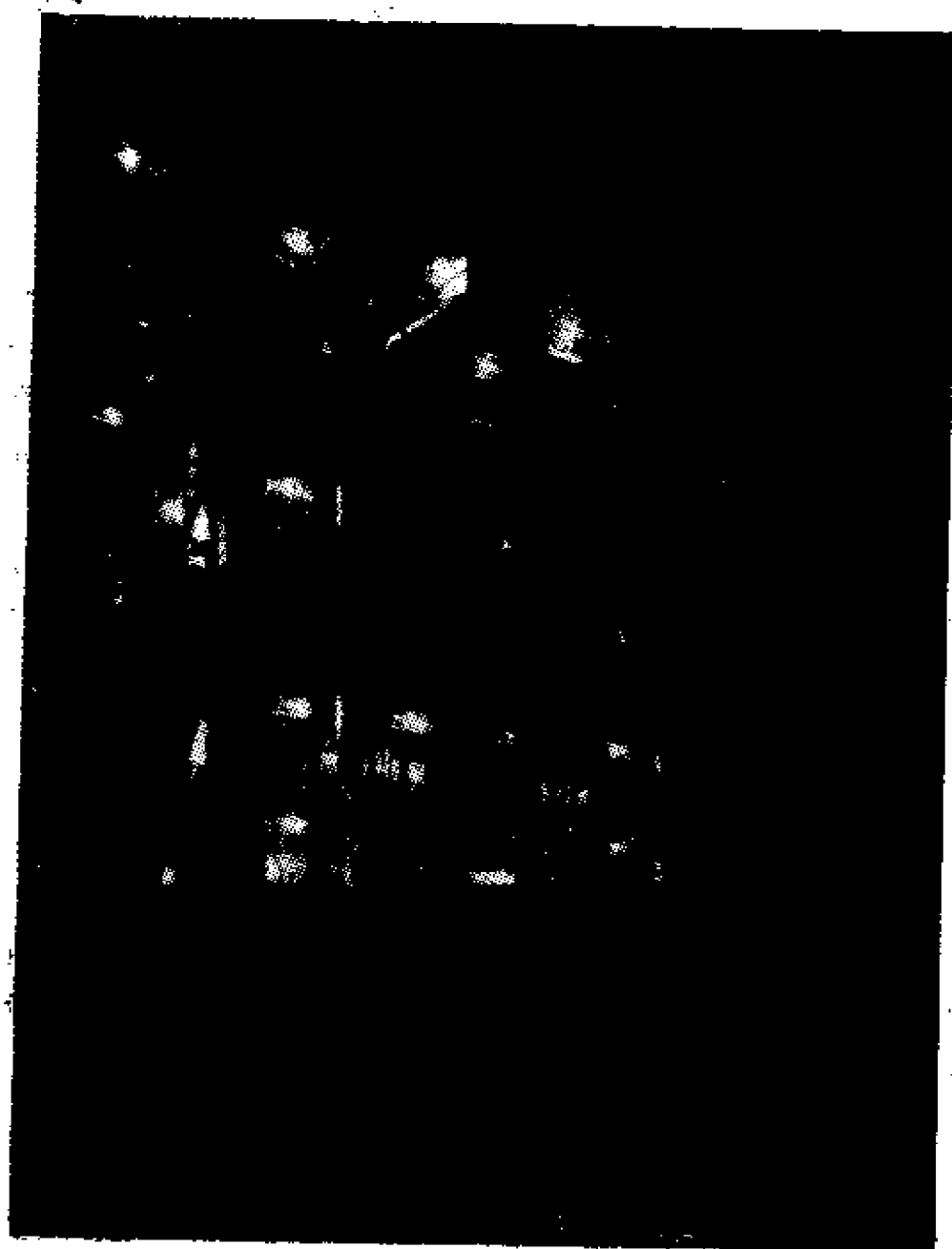
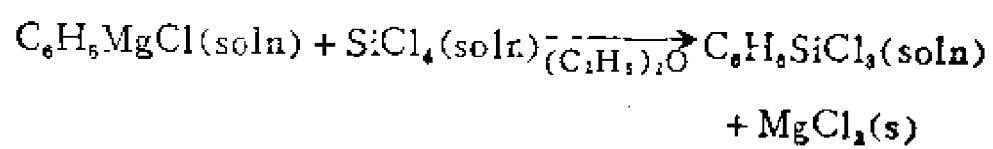
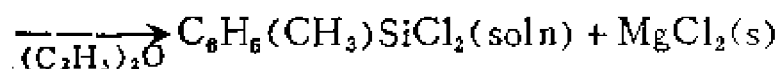
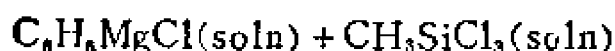
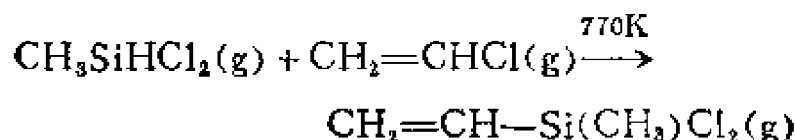
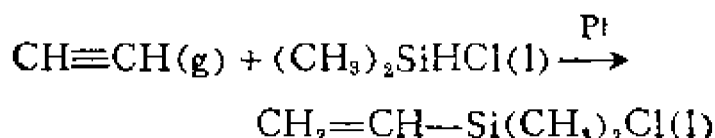
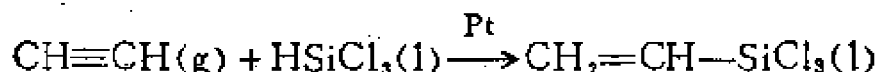


图 21 硅氧烷制造厂里用来分馏氯硅烷的分馏柱

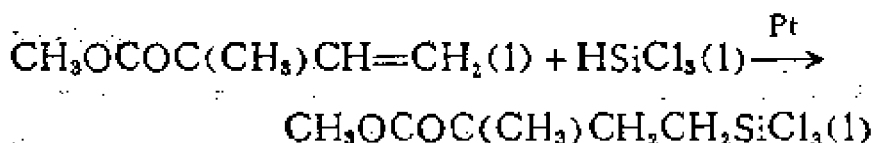




乙烯基氯硅烷可以用铂催化使乙炔跟含 SiH 基团的氯硅烷进行加成反应，或用后者在热的管子里跟氯乙烯反应制成。



许多其他含有机官能团的氯硅烷，也是经 SiH 对含官能团的烯烃的加成反应制得的，例如

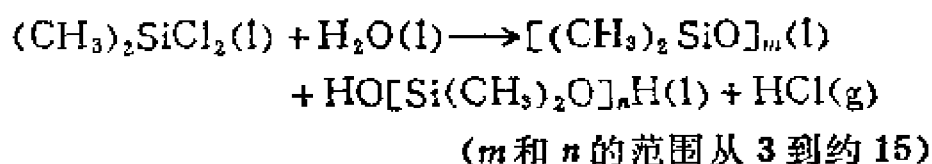


氯硅烷是活泼的易燃化合物，它在湿空气里发烟，跟水和任何含活性氢的化合物接触时放出 HCl。所以，它们必须小心地处理，在需要发生另外反应前要保存在惰性条件下。

(2) 氯硅烷水解成聚硅氧烷中间体

按上述方法制得的二甲基二氯硅烷，用水水解后变成环状和链状聚硅氧烷的混合物^{*}，其中每种物质有大致相等的比例。这个反应是放热的，在工厂里常进行连续生产。

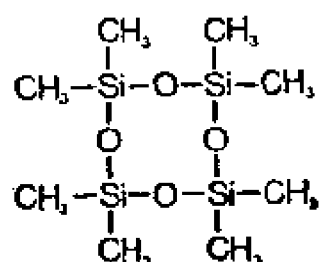
* 水解的最初产物二甲基硅烷二醇 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ，在水解反应的温度和 pH 条件下很不稳定，不能分离而自发地缩合成聚硅氧烷。



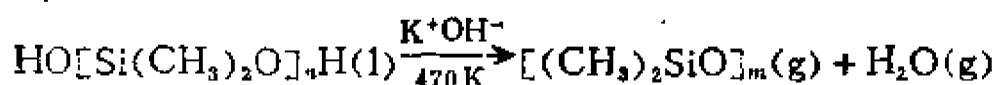
用蒸发方法回收副产品 HCl 并使它跟甲醇反应, 生产更多供直接合成法用的氯甲烷, 这样有时是经济的。



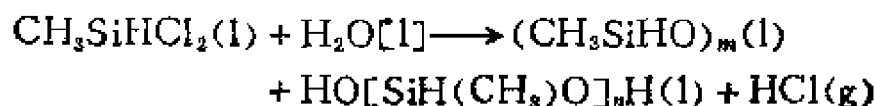
液态聚硅氧烷混和物经过洗涤、分离和中和, 它的主要组分是八甲基环四聚硅氧烷。



为了制备使硅橡胶冷硫化等所需的有低到中等粘度的两端接羟基的聚硅氧烷, 从甲基二氯硅烷水解直接得到的聚硅氧烷中间体混和物是符合要求的。然而, 要制备热硫化硅橡胶所需的很高分子量的树胶高聚物, 就要用不含链状产物的环聚硅氧烷, 因为链状产物会提供不起反应的端基, 限制高分子链的增长。这种环聚硅氧烷由粗制的水解产物和氢氧化钾加热制得, 氢氧化钾催化重排反应和缩合反应生成环聚硅氧烷, 它在生成时即蒸馏出来。在这里的主要产物也是环状四聚物($m = 4$)。



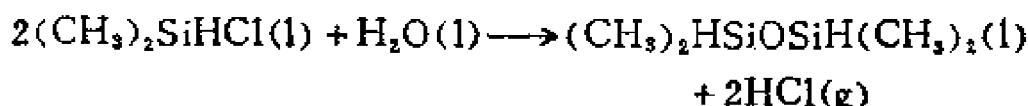
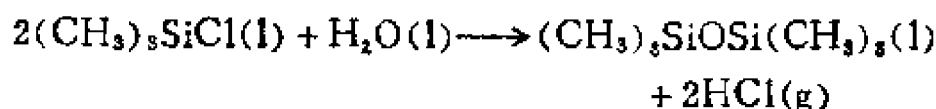
跟产生二甲基化合物相同, 甲基二氯硅烷 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 被水解, 变成含 SiH 基团的聚硅氧烷中间体。



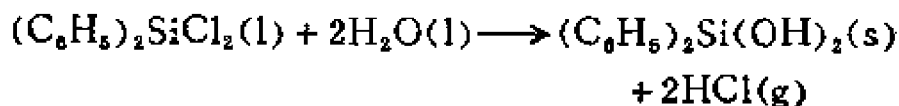
SiH 基团在碱性条件下容易水解，因此这些聚硅氧烷不能经受碱催化的重排反应。它们主要用在硅氧烷纸和织物的处理上。

含有乙烯基的环聚硅氧烷是由水解甲基乙烯基二氯硅烷制得的。水解物再跟二甲基聚硅氧烷共聚，生成用于某些硅橡胶的乙烯基取代的高聚物。

水解三甲基氯硅烷和二甲基氯硅烷，生成相应的二聚硅氧烷，它们在环聚硅氧烷的聚合反应中提供单一官能团的端基。

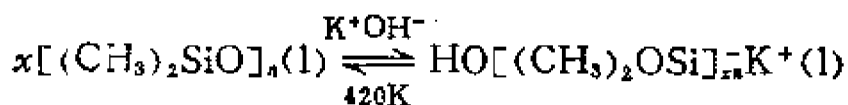


水解苯基氯硅烷，通常不必分离出中间体而直接进入聚合阶段，生成树脂或高真空液。这个水解反应比甲基氯硅烷的水解慢，可以分离出硅烷醇而不进一步缩合。



(3) 聚硅氧烷中间体的聚合

用于硅橡胶中的高分子量聚硅氧烷树胶，是由八甲基环四硅氧烷或环聚硅氧烷混和物用酸或碱催化的聚合反应制得的。

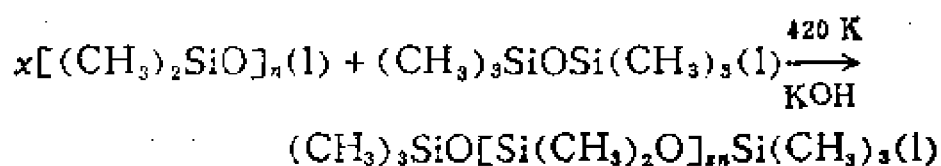


当用氢氧化钾(或其它碱)作催化剂时，必须在温热的树胶中加入固态二氧化碳来中和碱，以便得到最大的热稳定性并避免解聚反应。

在达到平衡时，反应混和物中仍然含有约15%的环聚硅氧烷。在中和或除去催化剂以后，在真空中加热除去环聚硅氧烷，留下纯净的树胶。这样可以得到有典型的约为10000聚合度的高斯分子量分布。

较低分子量的羟基聚硅氧烷聚合物用相似的反应制取，但需要有控制量的水份，来提供羟基端基的元素，并把聚合度限制在通常是100~1000的需要值。

用六甲基二聚硅氧烷作为封端试剂时，得到以三甲硅烷基为端基的液态聚合物，它们是硅油和硅脂产物的基本成分。



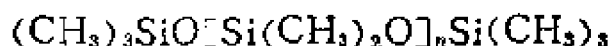
(4) 聚硅氧烷的配制

硅油产物是聚二甲基或聚苯基甲基聚硅氧烷，除非掺和，它们往往不需要配制和添加剂。

大多数其他硅氧烷产品包括填料、溶剂、固化剂、颜料、乳化剂，或其他可以使它们用于不同应用的添加剂。这些配制法将在下一节中进一步叙述。

3. 硅油和硅脂

用途最广的硅油是有三甲硅烷基端基的线状聚二甲基硅氧烷。它们在很广泛的 n 值和温度变化范围内都保持液相。



粘度随聚合度(n)而变化的情况见图22。它们保持液态直到温度下降到220 K，在空气里它们无限期地抗氧化直到温度升高达420 K、有限时期内可高到470 K，而在惰性空气里可到520 K。用苯基取代甲基时，硅油的有用温度范围还能增大。这些硅油用所需要比例的苯基甲基环聚硅氧烷

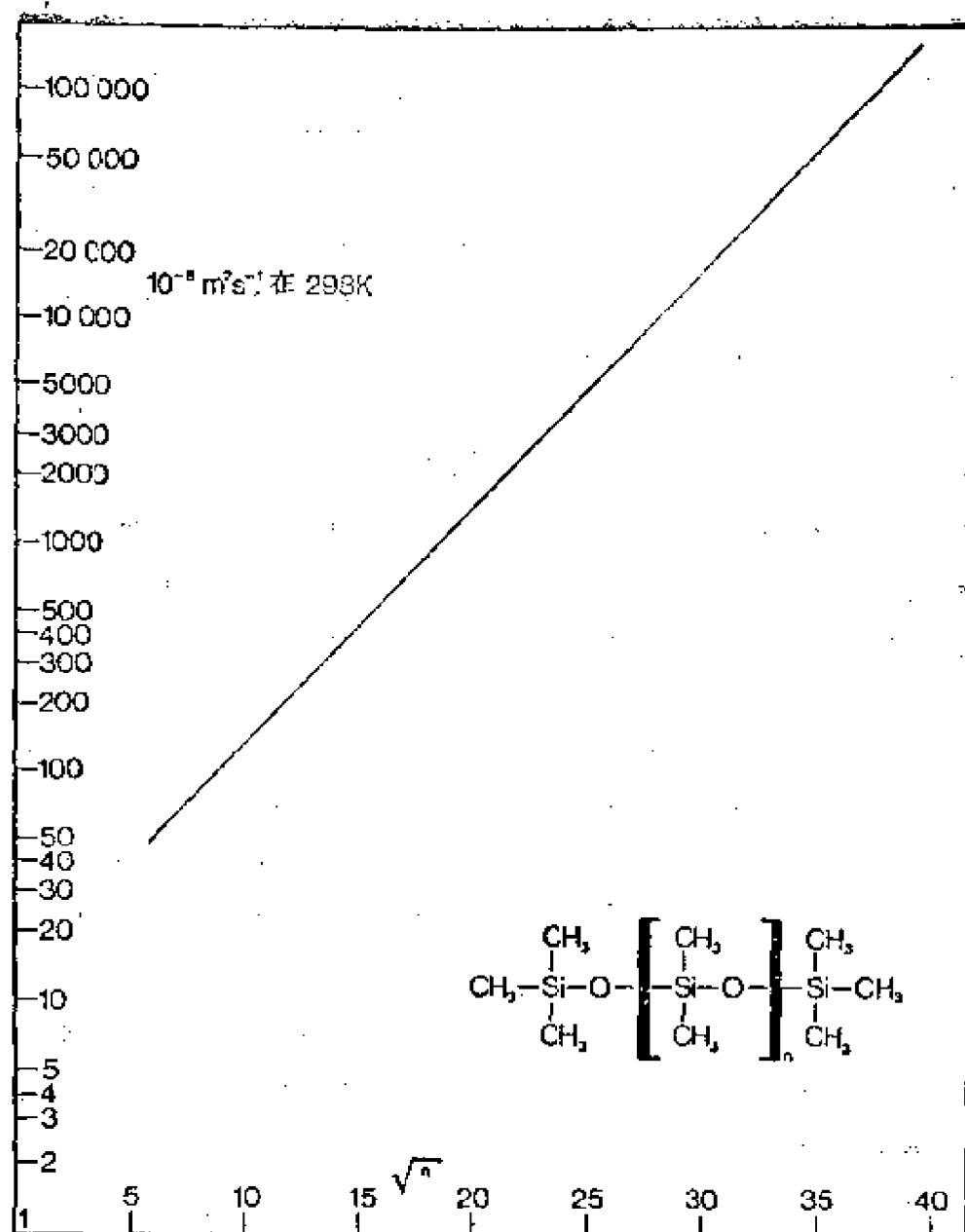


图 22 聚二甲基硅氧烷的粘度随聚合度的改变而变化

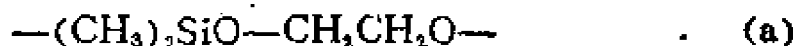
由聚合反应制得。含有摩尔百分比是 5 的苯基聚硅氧烷的硅油保持液态到 200 K，而纯净的苯基甲基聚硅氧烷在 520 K 下可以在空气里使用。

硅油的用途很广，而且多种多样，包括在液压系统，振

动阻尼,如在汽车和飞机里减震器中和扭转振动消除器中,作脱模剂,作热溶液体和消毒装置里,电介质冷却剂,传热介质和作变压器、电容器和开关齿轮中的绝缘液体。二甲基硅氧烷液只在轻负荷的地方是合理的良好润滑剂,例如纤维精纺、线润滑剂和用在各种仪器中。但是对在重负荷下的滑动摩擦来讲,它们都是劣等润滑剂。带有较高烷基或氯代苯基的取代物的硅氧烷,润滑性能有改善。许多家具、汽车的抛光水里含有硅油,它们能使蜡组分更容易扩展开来,产生较好光亮度,增进抗水性。液态苯基甲基硅氧烷的齐聚物用作扩散泵油。硅油的药学用途包括皮肤洗剂和冷霜、牙膏、须发膏的制品以及保安剃刀的涂层。硅油有消除胃内泡沫的能力,使它们用在反胃气胀药中和兽医工作中用来医治家畜气胀。

聚二甲基硅氧烷的低表面张力使硅氧烷能广泛用作食物加工(图 23)、发酵、涂料、树脂的制造、油的净化、沥青加工、织物漂白、染色和上浆、纸和胶的制备以及橡胶胶乳的涂层等中的抗泡剂。硅氧烷抗泡剂由几种液体组成或是纯的或是跟填料、分散剂复合的,或在水中呈乳浊液。它们加得很少时(按重量计 $10^{-4} \sim 10^{-2}\%$)就有效。

近年来,硅氧烷-聚醚共聚物在制造聚氨基甲酸酯和其它泡沫塑料中日益广泛地用作控制泡沫添加剂。它们在这里的作用是稳定气泡,防止气泡的塌陷,直到泡沫固定下来。它们是有交联结构的嵌段共聚物,交联中硅氧烷和乙二醇单元以(a)或(b)的特定方式连结。方式(b)没有 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 键,对水解较稳定。



硅氧烷聚氨基甲酸酯泡沫添加物中的硅氧烷和聚醚交联键



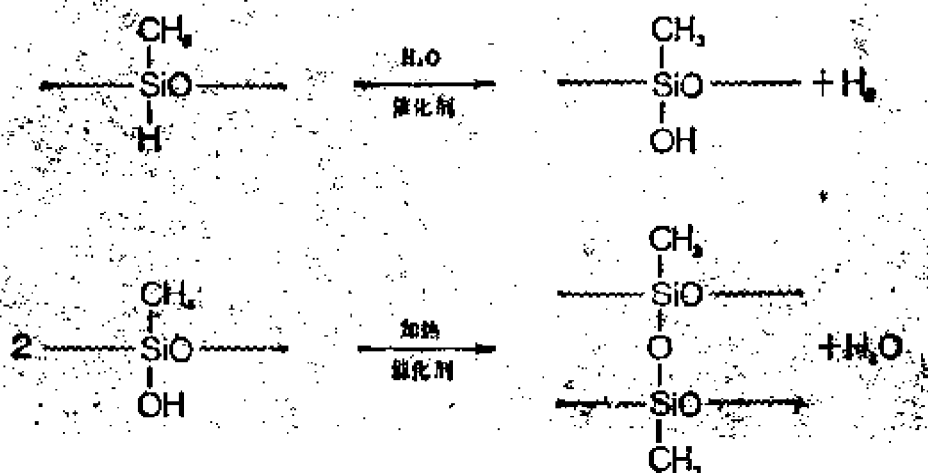
图 23 薯干加工生产的切片阶段中硅氧烷抗泡剂的使用
(上)未用抗泡剂以前 (下)使用抗泡剂以后

硅脂包含那些液体，它们已经用增稠填料(如发烟硅石)和锂皂增稠，或单用锂皂增稠。用细颗粒填料增稠的硅脂在电器设备中用作电绝缘体和防水剂，例如在内燃机的点火系统的电线上，用来防止凝结潮气薄层引起电短路。这种硅脂

也在高压输电线绝缘物和轴衬上用作涂层，防止跳火，以及用在电缆接头处。跟容易导热的填料(如氧化锌或氧化铝)复合的硅脂，用来给电子学提供导热但又电绝缘的散热片材料。用锂皂或其它填料增稠的硅脂有良好的润滑性能，用在高温下要保持它的性质的场合。活栓用硅脂和高真空用硅脂广泛地用在科学仪器中。

4. 硅氧烷的防水和透气处理

这种硅氧烷产品主要用在织物、纸张和砖石建筑中。聚硅氧烷和前两类产物中用的固化反应很相似，因为它们都是含有 Si—H 基团的聚合物。这些聚合物以有机溶剂的溶液或者水乳剂状加到底物上去。Si—H 基团就水解，在锡、锌或铅的羧酸盐催化剂存在下加热时缩合而成硅氧烷交联。



固化处理通常在 400 K 到 420 K 只需几分钟。如果是织物，纤维表面就涂上一薄层生成的交联硅氧烷(图 24)。聚二甲基硅油常用来改善织物的手感。对织物的防水处理主要用在雨衣上。这种处理也使许多种织物有防沾污性，改善手感和覆盖性。硅氧烷应用于各种纸张，主要使它们有良好的抗粘性。这种固化反应和上述的相似，而用途包括用作封面和自

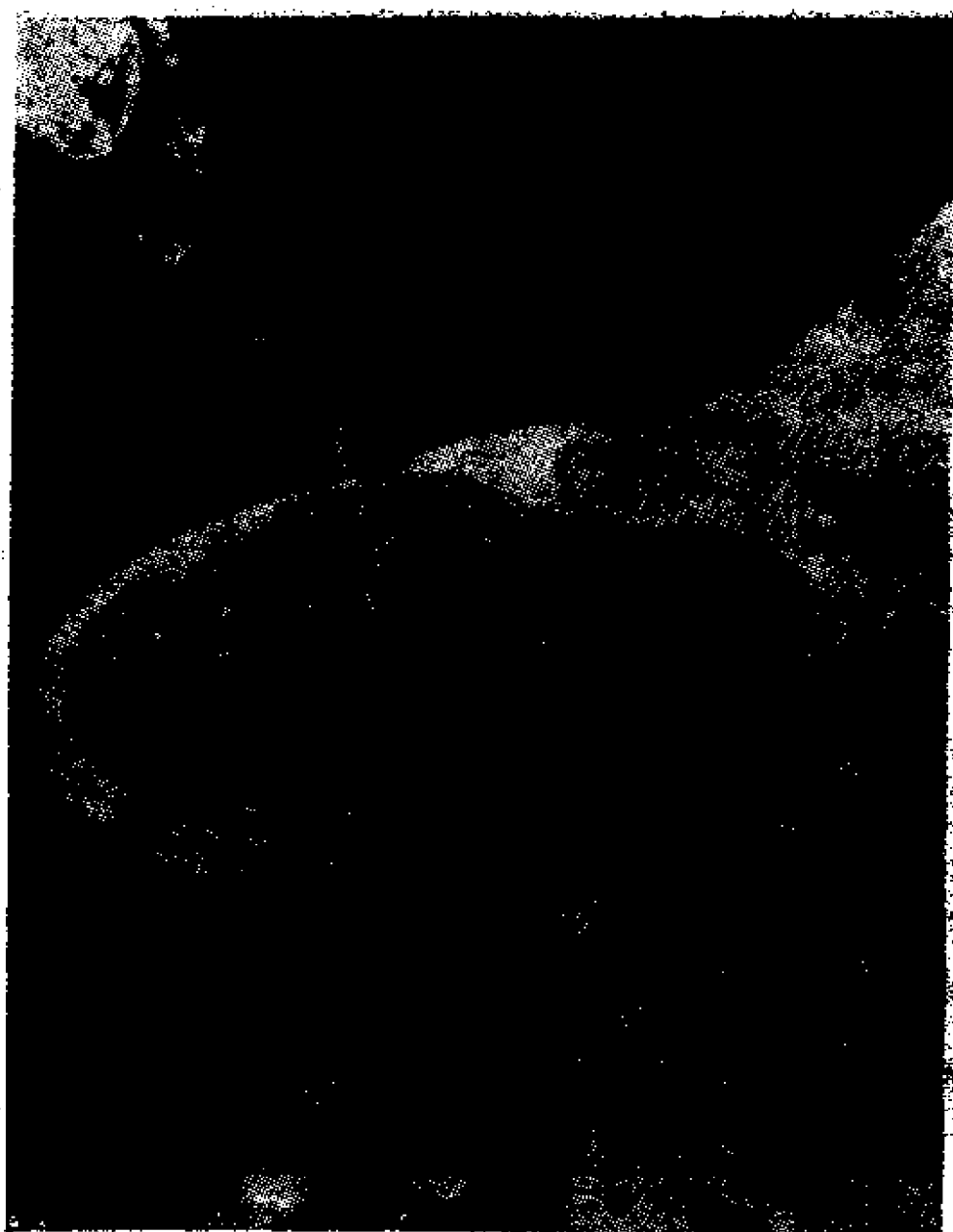


图 24 用硅氧烷处理过的织物能排水成珠而又透气

已粘合的插页、卷尺、标签和胶卷的纸张，以及面包烘房和糖果店用的无粘性包纸和衬料。

以硅氧烷液体或树脂液体混合物为基质的另外几种防粘剂，常用来为炊具和烘烤盘覆上无粘性表面(图25)，也用在

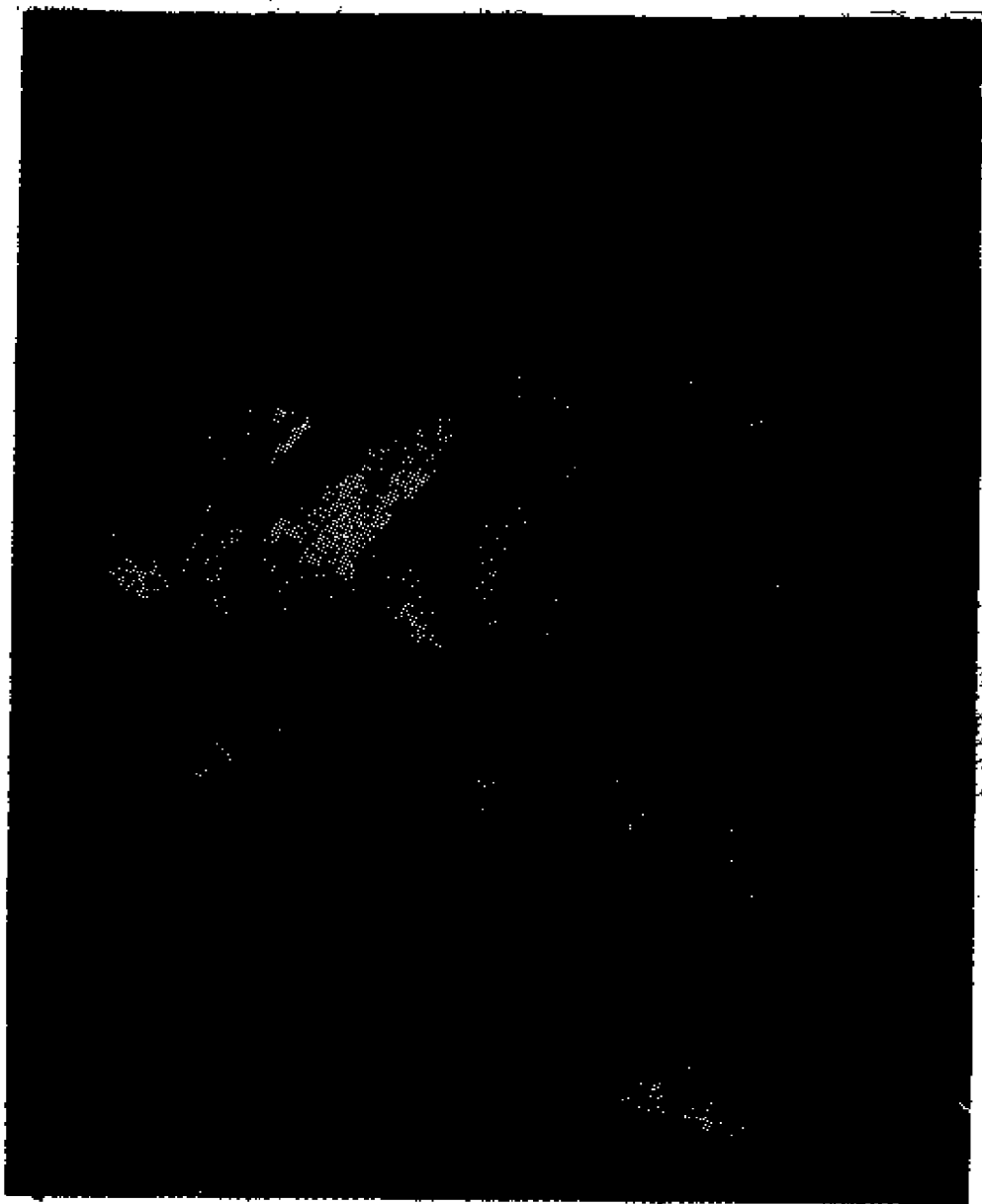


图 25 用硅氧烷处理烘烤盘，使盘上有半透性防粘层

轮胎(图 26) 和针织品制造中。

硅氧烷的土工处理有两种化学类型：(a) 取含较多数量甲基三氯硅烷的甲基氯硅烷，水解这种混和物，制成以有机液为溶剂的甲基有机硅树脂。这些树脂含有烷氧基，它们在处



图 26 硅氧烷防粘剂用在制汽车胎时使车胎从铸模中净脱出来

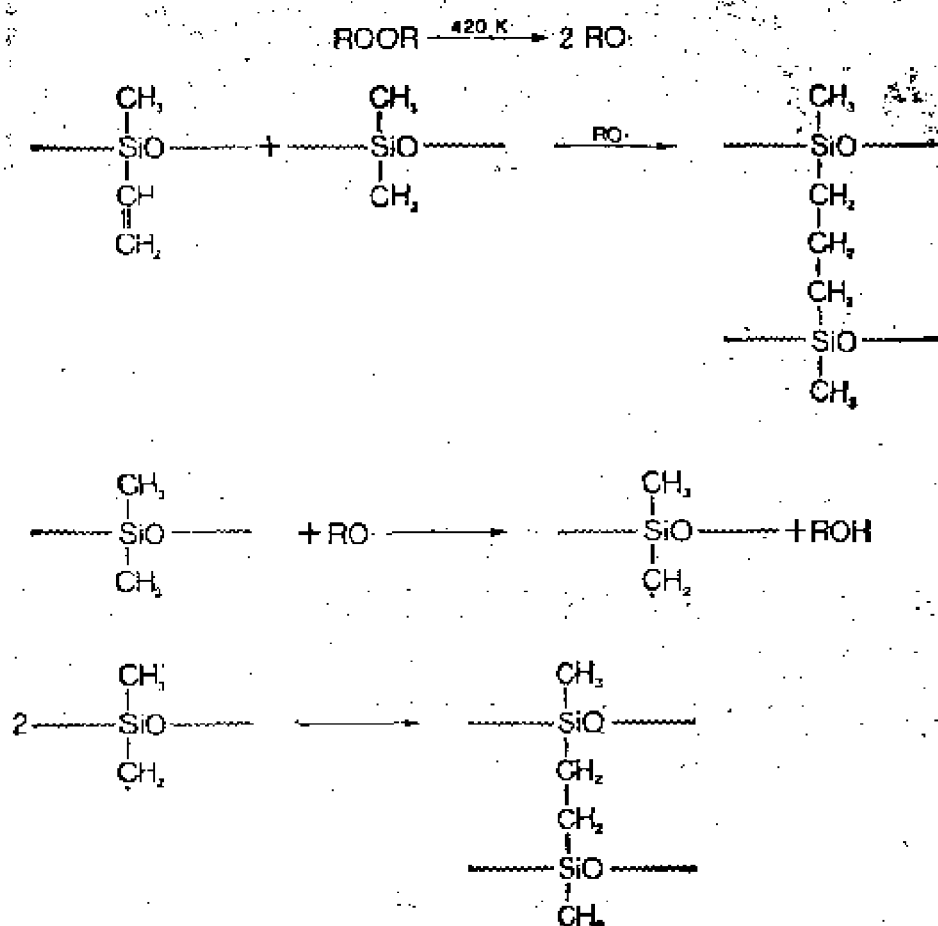
理后慢慢缩合。(b) 使甲基氯硅烷水解产物跟氢氧化钠反应，制得甲基硅醇盐的水溶液。(a)类应用广泛，在含硅的底物上较有效。(b)类通常用于石灰石上，它们应用在砖瓦、混凝土、石块或其它石工材料的外表面上，在那里有机硅树脂固化在细孔中，由于它的低表面张力，防止水由毛细流动进入石料中，但是不妨碍空气和水蒸气流通。这种处理的效果是使表面能防水，从而减少受潮性，增进热绝缘性，延迟水中脏物和污沾造成的褪色，减弱风化和霜害。硅氧烷的石工处理，最近获得广泛承认作为化学的防潮措施。

5. 硅橡胶和密封剂

硅橡胶的组成主要是聚二甲基硅氧烷，其中每 100 到 1000 个硅原子就有交联。硅橡胶通常含有非常细的填料(常

常是硅石)。根据交联反应和温度的不同,硅橡胶大致分三种:(a)热硫化橡胶,(b)两组分冷硫化橡胶和(c)一组分冷硫化橡胶;其中(b)和(c)常常放在一起,分类作为室温硫化硅橡胶。

(a)热硫化原料由很高分子量(如聚合度约为1000的)的聚硅氧烷树脂配制而成。在聚合物链中的重复结构单元,大多数是二甲基硅氧烷。在链的无规点上通常包含少量的乙烯基甲基硅氧烷单元,形成交联的特殊部位。交联反应是由很少量有机过氧化物或过酸脂加热引起的。这些过氧化物在加热时会引发如下式所示的自由基反应。



对温度低到 170 K 仍保持柔韧的橡胶来讲,在硅氧烷聚合物中包含小部分的苯基取代基团。有改善耐油性的橡胶,由三氟丙基甲基聚硅氧烷 $[Si(CH_3)(CH_2CH_2CF_3)O]_n$ 制得。

硅橡胶中最常用的填料是硅石,它不影响引发交联反应的过氧化物(跟用来增强有机橡胶的大多数炭黑填料相反)。发烟硅石有效地强化并改善硫化橡胶的物理性质。其他的添加物包括填料处理剂、热老化改进剂和颜料等。

经硫化的硅橡胶原料的用途包括用于电缆绝缘套筒、静密封或动密封、垫圈和垫片、运输带、辊子、隔膜、绝缘胶布、插头和插座、热封和热冲金属箔表面、打印台、飞机上用的氧气面具、医用导管、能消毒的医用部件(图 27),为外科手术如心瓣移植用的备件和为心脏起搏器封装。上述应用利用硅橡胶的一种或几种特性,如抗极高温、电绝缘性、抗水性、透气和化学惰性。

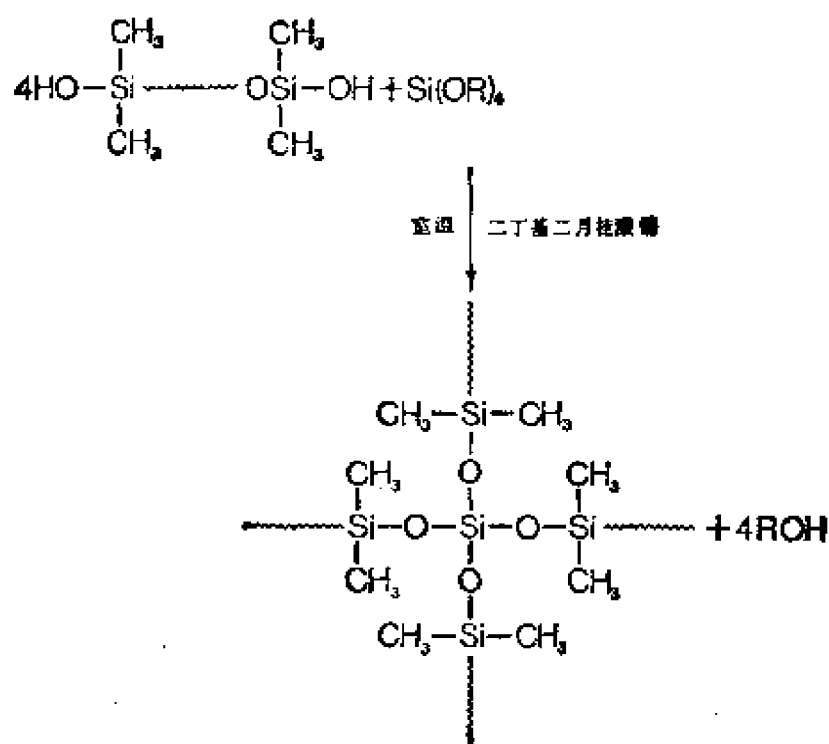


图 27 用于人工心肺器上的热硫化硅橡胶凸缘导管

(b) 二组分常温硫化橡胶包含有羟基端基的聚二甲基硅氧烷,它的聚合度是 100~1000。当以硅石或别的填料复合

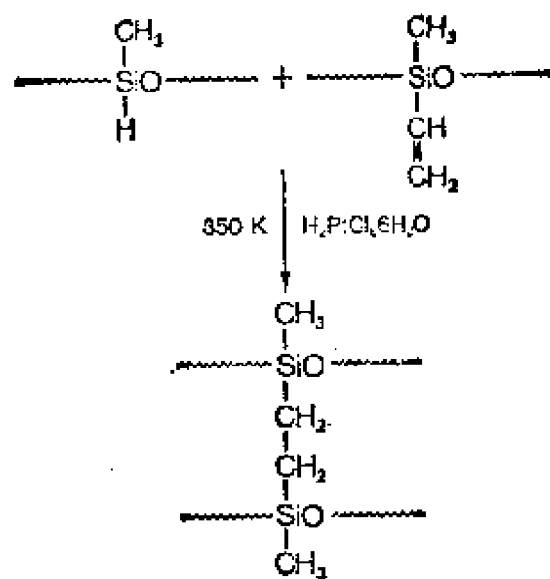
时,它们的稠度从粘稠的糊变到流动的液体。交联反应发生在室温下,反应包括聚硅氧烷的羟基端基跟多官能团烷氧基硅烷或烷基聚硅酸盐中的烷氧基之间的反应。

普通用的催化剂是二丁基二月桂酸锡,它形成二组分混和物的第二种组分。这烷氧基硅烷或者跟聚硅氧烷混合,或者跟催化剂混合。硫化速度根据需要,由催化剂的种类和所加比例来调节。这些橡胶凝固所需的时间,能在几分钟到24小时以上的时间内变化。



另一种要温和加热以实现快速硫化的二组分橡胶,是由在硅原子上含有乙烯基取代基的聚硅氧烷再适当地填充和结合而成的。第二组分包含一种多官能 Si—H 的聚硅氧烷,而常用的催化剂是氯铂氢酸。

这是跟上述的缩合反应相反的加成交联反应。所以它造成较低的收缩量,缺点是催化剂容易中毒。



二组分硅橡胶通过装罐、封装、嵌入和涂布等技术用在绝缘和保护电气元件上(图 28)。另一种重要用途是为铸造有

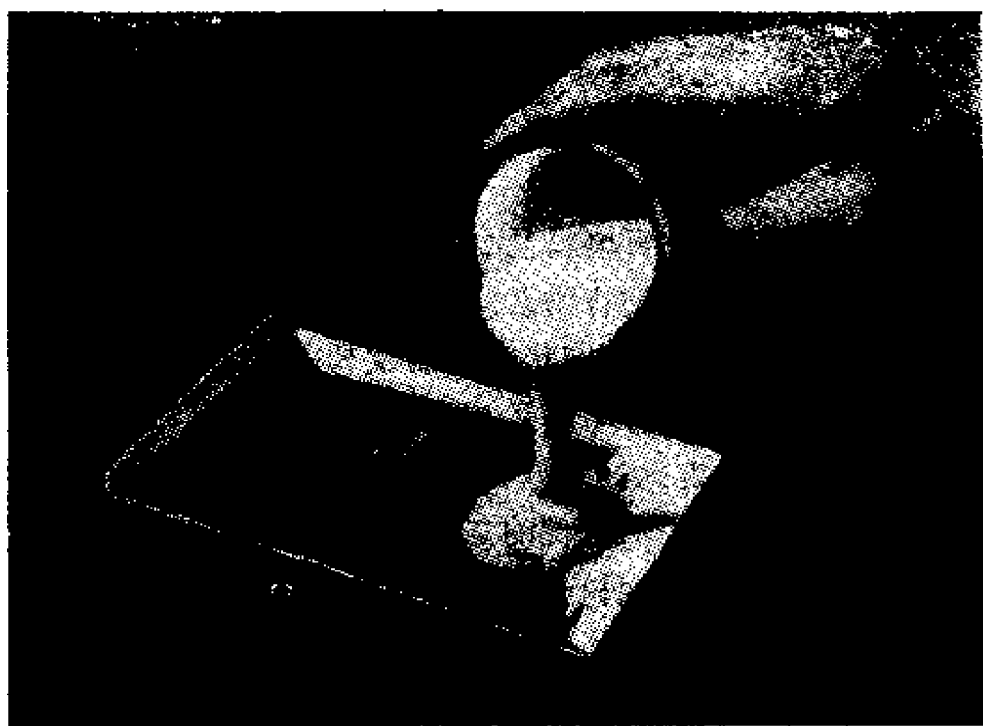
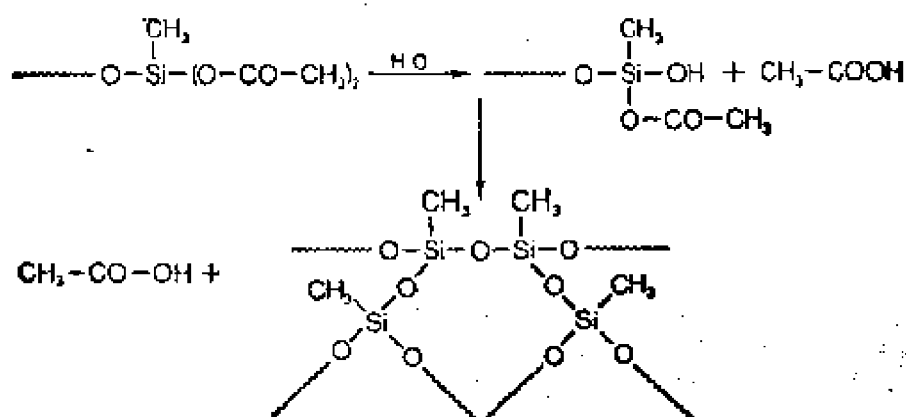


图 23 二组分常温硫化硅橡胶用来封装电路

机树脂和泡沫材料制作模具。虽然这种橡胶的机械性能一般比热硫化原料弱一些，但是它们有起始流体稠性、低温硫化和容易加工的优点。

(c) 一组分硅橡胶在室温下仅仅暴露在空气湿度中就能交联起来。在这种情况下，聚硅氧烷高聚物有遇水容易水解的活性基团。产生的硅醇基跟未水解的基团作用，产生聚硅氧烷交联。水解产物碎片在硫化时从橡胶中蒸发出来。最常用的能水解的基团是乙酰氧基，但是也用其它几种，包括甲氧基、环己胺和二烷基酮肟。



高聚物通常跟硅石填料复合，产生未硫化的稠度，它在能流动的液体到粘稠的糊状物之间变化。主要用途是用作工业密封剂、粘合剂和用在极度状态的温度和湿度下的绝缘物，也用作建筑封闭剂(图 29)、海运物品密封剂和家用的密封剂。

6. 有机硅树脂

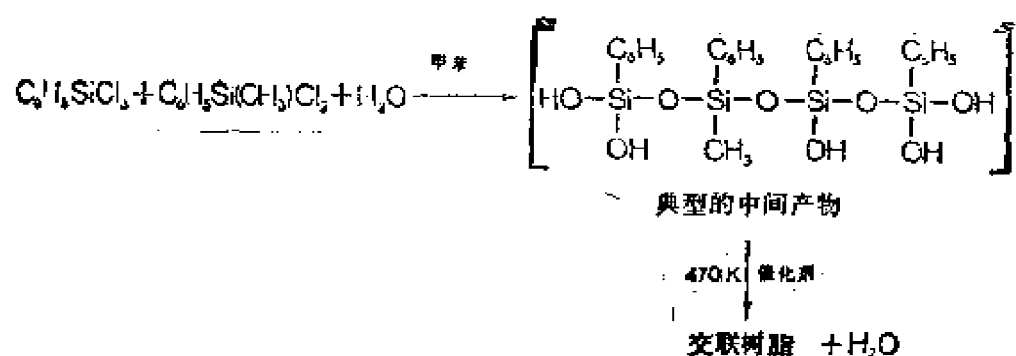
有机硅树脂由苯基取代的二氯和三氯硅烷混合物在甲苯中水解制得。苯基增加树脂的热稳定性、柔性和加工性能。水解过的混和物用水洗涤，除去盐酸，然后部分聚合或“固体化”到很好控制的阶段，这时树脂仍是可溶的。通常用的有机硅树脂就是这种形式的，以后蒸发掉溶剂，最后常在铅，



图 29 硅氧烷建筑密封剂用于预制建筑物平板间
裂缝上作气候绝缘

铁、钴、锡或季铵盐等催化剂存在下加热，使硅醇基缩合而失水，交联成三维聚硅氧烷网状结构。

有机硅树脂以浸渍清漆和复合的绝缘体形式，如玻璃布层压制件、柔韧的磁带和粘合云母以及石棉，用于电器装置



和机械的绝缘中。这些应用利用硅氧烷在 420 K 以上的温度仍保持良好电的特性。有机硅树脂用在电子学上作为印刷电路板的层压制件，保护电路用的涂料以及电阻器、半导体和集成电路等组件，由传递成型进行封装。有机硅树脂的非电用途包括高温涂料(图 30) 和炊具、工业制模上的树脂脱模衣。

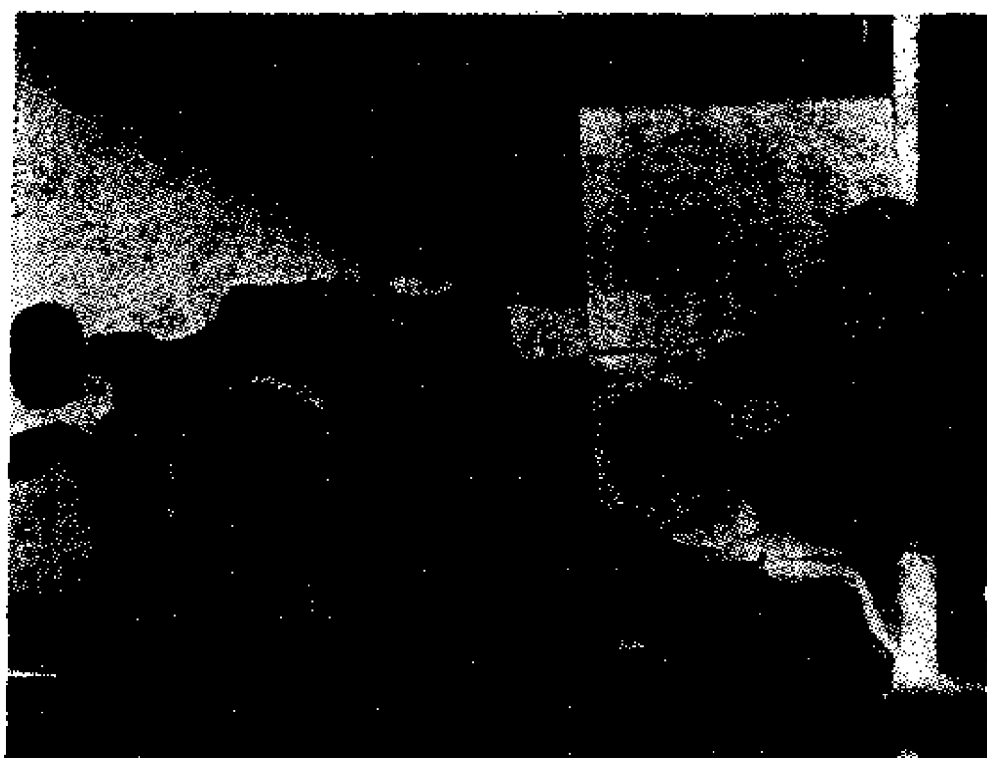
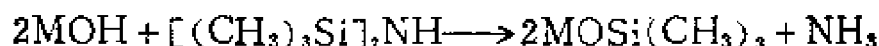
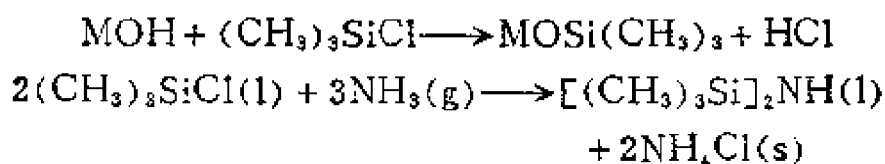


图 30 硅氧烷涂料(护墙板的上半部)和有机涂料(护墙板的下半部)的耐热性演示

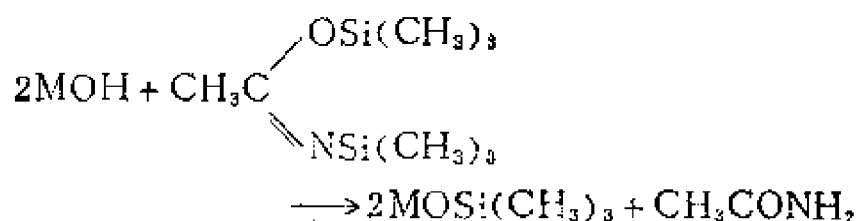
硅烷基化剂

这些试剂是用来取代某些化合物或物料中的活性氢的。三甲基硅烷基是常用的基团，它们或者在进行一系列反应中（例如在药物合成中）用来保护活性基团，或者在分析中用来降低表面（例如玻璃）的能量，使它有防水性。

三甲基氯硅烷是常用的，但是放出氯化氢，有时是一个缺点。一种可以替代的试剂是六甲基二硅氮烷，它可以由三甲基氯硅烷跟氨反应制得，这里氨是副产品。



双-三甲基硅烷基乙酰胺是更强的硅烷基化剂，那里被硅烷基化的基团是不活泼的，但它们的价格目前对商业应用来讲是高得不敢用的。

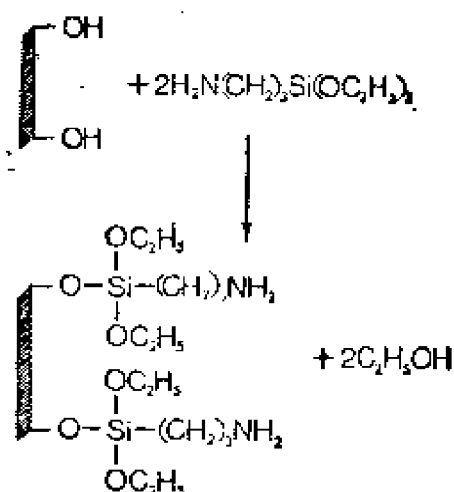


三甲基硅烷基化反应已经用来使玻璃、矿物、砖瓦和电绝缘体材料的表面有防水性，并防止粉状物料在储藏中结饼。三甲基硅烷基化反应也用来使有些无机物料（例如硅石或矾土）容易受潮，在它们用作填料时能跟硅氧烷和一些有机物料相容。

甲基硅烷基化剂的一种重要的科学用途是在合成中保护活泼氢化物、降低热敏天然产物（如碳水化合物、甾族化合物和氨基酸）的沸点，增加这些产物的热稳定性，使它们经得

起蒸馏和用气相色谱和质谱仪进行分析。在上述每种情况中，原始化合物能在以后由硅烷基的水解再回收。

含有有机官能团的硅烷基化剂在商业上已经发展了。这类里最重要的基团是“偶联剂”，用来改进无机填料、强化物质以及有机树脂间的相容性和粘合性。具有有机官能团的硅烷用来修饰矿物表面，例如玻璃丝的表面，使它跟树脂相容，提供跟树脂形成化学键的有机基团。它们有通式 $Y(CH_2)_nSiX_3$ ，这里的Y是官能团，X是卤素或烷氧基， n 一般是0或3。一般硅烷偶联剂以及它们的工业应用的实例见表4。



它们通常应用在新制的水溶液里、乳浊液里，或者有机溶剂里。烷氧基跟在矿物表面中的羟基反应，并生成乙醇，使矿物的外表面有有机基团，适合于所用的树脂。

表4 硅烷偶联剂在商业上应用的实例

偶 联 剂	应 用
$CH_2=CH-Si(OC_2H_5)_3$	不饱和高聚物的复合材料
$CH_2=CH-Si(OCOCH_3)_3$	不饱和高聚物的复合材料
$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	环氧和酚的复合材料
$ \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2-CHCH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3 \end{array} $	环氧和氨基树脂的复合材料

进一步阅读的建议

R. E. Kirk and D. F. Othmer (eds), *Encyclopedia of chemical technology*, 2nd edn. Silicon, silicon Compounds, Silica, Semiconductors, Carbides, Glass. New York, Interscience.

W. R. Runyon, *Silicon semiconductor technology*. Maidenhead, McGraw-Hill, 1965.

N. L. Parr and E. R. W. May, 'The technology and engineering applications of reaction bonded Si_3N_4 '. *Proceedings of the British Ceramic Society*, No. 7, 1967.

R. B. Susman, *The phase of silica*. New Brunswick, Rutgers University Press, 1964.

R. K. Iler, *The colloidal chemistry of silica and silicates*. New York, Cornell University Press, 1955.

J. G. Vail, *Soluble silicates*. ACS Monograph No. 116. New York, Reinhold, 1952.

W. Eitel, *Silicate science*. London, Academic, 1964.

Molecular sieves, Conference proceedings. London, Society of Chemical Industry, 1967.

A. A. Hodgson, *Fibrous silicates*. London, Royal Institute of Chemistry Lecture Series No. 4, 1964.

H. F. W. Taylor, *The Chemistry of cements*. London, Royal Institute of Chemistry Lecture Series No. 2, 1966.

R. E. Grim, *Clay Mineralogy*. Maidenhead; McGraw-Hill, 1953.

R. E. Grim, *Applied Clay Mineralogy*. Maidenhead; McGraw-Hill, 1962.

The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. London; Mineralogical Society, 1961.

W. P. Mason, *Piezoelectric crystals and their application of ultrasonics*. London; Van Nostrand, 1950.

W. G. Moffatt, G. W. Pearsall and J. Wulff, *The structure and properties of materials*, Vol I. Chichester; Wiley, 1964.

A. J. Barry and H. N. Beck, 'Silicone polymers', *Inorganic polymers*, Ch. 5, F. G. H. Stone and W. A. G. Graham (eds). London; Academic, 1962.

W. Noll, *Chemistry and technology of silicones*. London; Academic, 1968.

S. Fordham (ed.), *Silicones*. London; George Newnes, 1960.

C. Eaborn, *Organosilicon compounds*. London; Butterworths, 1960.

G. Chedd, *Half-way elements*. London; Aldus Books, 1969.