

目 录

序 言.....	8
第一章 硅有机化合物的本質	4
第一节 概 述	4
第二节 硅有机化合物的中心元素“硅”	5
第三节 硅有机化合物和它的聚合物	5
第四节 硅有机化合物的發展簡史	6
第二章 硅有机化合物及其聚合物的形成	8
第一节 硅有机化合物的分类及名称	8
第二节 硅有机化合物的形成反应	9
第三节 重要的中間体与單体的合成	10
第四节 加水分解与脫水縮合形成高分子化合物的反应	11
第五节 硅有机高分子化合物的分子結構	12
第三章 实用硅有机化合物的工業制造	15
第一节 中間体与單体的合成	15
(1) 中間体四氯化硅及四乙氧基硅烷的合成	15
(2) 利用格林納試剂合成單体	16
(3) 利用直接方法合成單体	17
第二节 各种單体的分离純制	20
第三节 加水分解的工藝操作	22
第四节 有机硅油的制造	24
第五节 有机硅橡膠的制造	25
第六节 有机硅树脂的制造	31
第四章 硅有机化合物的性質及其应用	33
第一节 硅有机化合物的通性	33
第二节 有机硅油的特点	35
第三节 硅油的用途	42
(1) 硅油在作为添加剂的应用	44
(2) 硅油的加工制品	44
① 作除泡剂用的硅油	45
② 硅油的加工制品硅脂	46

③作为脱模剂的使用47

第四节 有机硅橡胶的特性48

第五节 有机硅橡胶的应用51

第六节 有机硅树脂与塑料的特性及其应用53

 (1)甲基系硅树脂53

 (2)乙基系硅树脂53

 (3)混合基硅树脂涂料55

 (4)成型用硅树脂59

 (5)硅树脂的保护涂料61

第五章 硅有机化合物作为绝缘材料方面的应用62

 第一节 硅有机绝缘材料的内容62

 第二节 硅有机绝缘材料及其使用寿命65

 第三节 使用硅有机化合物作为绝缘材料的电工制品的特性68

 (1)硅有机绝缘材料用于静置的电工器材方面69

 (2)硅有机绝缘材料用于转动的电工机械方面71

 (3)硅有机绝缘材料的特殊应用72

第六章 硅有机化合物作为防水排水剂方面的应用72

 第一节 对无机物的防水排水效果72

 (1)蒸气处理法74

 (2)硅油处理法76

 (3)硅树脂处理法76

 (4)利用水溶性有机硅化合物的处理法77

 (5)防水排水处理的具体应用77

 (6)硅有机化合物在应用建筑物上的排水处理与其效果79

 第二节 对有机物特别是在纤维织物上的排水处理80

 第三节 纤维防水加工处理的方法82

 第四节 排水处理后的纤维织物的特性83

編后記86

序 言

苏联科学院院長涅斯米揚諾夫曾經指出，硅有机化学是近代化学的生長点。許多硅有机化合物具有独特的化学性質和物理性能。在电工、航空、机械、化工等工業部門中，硅有机化合物解决了許多以前未解决的問題。硅有机化学之所以日益受到重視和日新月異地發展，絕不是偶然的。

例如，以硅有机化合物为主要原料的耐热树脂，作为电动机的絕緣物时，可以使其在很高的温度下运转，因而大大地縮少了它的体积和重量。由硅有机化合物形成的防水薄膜，可以使陶瓷电絕緣物在潮湿的气候中正常工作。硅有机彈性体制成的橡膠則可在負 60°C 到正 250°C 的温度範圍內保持其彈性。凡此等等，不能一一列举。但由此已經可以看到，硅有机化合物在許多工業部門中是有重要意义的。

第一章 硅有机化合物的本質

第一节 概 述

目前的时代，正如毛澤东主席所說的是东風压倒西風的时代。以苏联为首的社会主义陣营，正以排山倒海之勢向社会主义、共产主义社会躍进。馬克斯、列宁主义思想的旗帜，已在世界上的各个角落被高高地举起。

在科学技术的領域中，原子能广泛地应用在不同的新动力上，以及人造衛星的上天，說明了人类已經在征服宇宙的道路上前进了一大步。

总之，电、光、热等能量的运用，已日趋随心所欲。例如人們可以使电子作为通訊、电视、或电子計算、自动控制等手段来为人类服务。

在工業材料方面，正漸漸形成由鋼鉄、輕金屬而逐漸發展到塑料时代的局面了。近年来，由于有机合成工業飞躍似的發展結果，人們利用合成方法制造了很多人造材料——塑料、合成橡膠、合成纖維等，这些人造材料，既有美丽的外觀，又有优良的机械強度，可以制成任意形狀的器具，在日常生活中已到处可以看到。

硅有机化合物就是这种新型的塑料材料中的一种，这种材料是由天然存在的石英、砂石中的主要元素——硅元素(Si)作为基本物質而制成的合成物質，这种物質在天然产物中根本不存在。它不仅可以制成耐热、耐水、耐电的固体树脂，也可以制成彈性的橡膠和液态的油及粘稠的脂。

这种新物質是由無机物与有机物互相結合而形成的产物，因此它們具备了兩类物質的共同优点。

有趣的是这些物質完全是按人們的意願制成，在制造这些

物質之初，人們就事先安排了它們的分子結構與形狀以及預想了它們所應具有的特性。通過這一事實不僅可以說明人類智慧的偉大，更重要的是證明了人定勝天的道理。只要充分掌握了物質發展的規律就可以創造任何奇蹟。

這種新的物質既不屬於無機化合物，也難劃為有機化合物之內，就自然的形成了一個新的化學領域。且這一領域有待於深入地進一步開發。有人說硅有機化合物的發現，恰如在化學世界中發現了新大陸，這對於化學科學工作者來說具有重大的啓發意義。

第二節 硅有機化合物的中心元素“硅”

硅有機化合物的中心元素——硅，它與碳、鎢等元素同為第四族的元素，曾作為半導體在電子工業上發揮了重要的作用；現在又以硅有機化合物的出現就更增加了它的光彩。

從週期律表上位置來看，硅與碳雖都是四價元素但因週期不同，硅元素的最高原子價可以達到六價。表現在對電的性質上硅與碳有顯著的不同。硅比碳的電正性要大，它的原子核的體積也要大些，硅元素與氧元素的結合力甚強。通常硅元素在 400°C 就氧化而形成氧化物，並且硅與氧之間有直接結合的傾向。在自然界中沒有硅元素單體存在，而多形成它的氧化物如硅酸與硅酸鹽就是這個道理。

這樣以氧化物形態大量存在於地球上的硅元素，可在電弧爐的高溫下與碳加熱還元而得。這就使以硅元素作為基本物質製造硅有機化合物具備了大量的物質基礎。

第三節 硅有機化合物和它的聚合物

四價的硅元素與碳元素之間頗有類似之處，例如由一個碳和四個氫相結合的甲烷(CH_4)是有機化合物的基本化合物，同

样由硅元素与四个氢相结合而形成的一硅烷(SiH_4)也可以认为是硅有机化合物的基本化合物。一系列硅有机化合物也和有机化合物相似,以硅元素为中心可以与氢或氧相结合而形成各种不同的化合物,以及进一步与以碳氢为主体的有机基相结合而成为更高一级的化合物。

总之,以硅元素为中心元素的一切化合物(但与 CO_2 同样, SiO_2 也划在无机化合物范围内讨论)总称为“硅有机化合物”。

硅有机化合物主要特点之一是:低分子的硅有机化合物能互相缩聚而形成高分子聚合物,这些高分子的化合物通称为“高分子硅有机化合物”。由于高分子硅有机化合物的分子主干多由硅氧键 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) 构成,因此也有“聚硅酮”或“聚硅醚”的称呼。

高分子的硅有机化合物的分子结构并不完全一样,有的是直链的也有带支链的,还有的是立体网状结构的。也正是基于它们的分子结构不同,表现在形态上可能是液体的、弹性体的或者是固体的树脂。各种状态的聚合体都有它们不同的物理化学性质和不同的用途。

第四节 硅有机化合物的发展简史

硅有机聚合体具有可塑性、可挠性、成膜性、弹性及比重小等一般高分子化合物的特点。同时以其优秀的电绝缘性,防水性和耐高温性而被人们所珍视。

目前硅有机化合物的材料已被广泛地应用到各个工业部门中,且大规模生产。因而它在化学科学上已成为一个新的领域。

早在19世纪50年代,伟大的俄国化学家门捷列也夫就已经指出,硅与碳虽然很相似,但也有不同的地方,例如硅的含氧化合物能够进行缩合而形成硅醚键。后来他又提出了硅的含

氧复杂化合物的生成过程。

俄国的化学家，布特列洛夫在 1864 年發表的“有机化学通論”一書中也曾經提到許多硅有机化合物，他預言了許多硅有机化合物的分子結構。

后来，德国的化学家福米德，拉烟博古和克拉夫特等人也做了許多硅有机化合物的合成試驗，并且將所得到的产物与碳的化合物做了性質上的比較。到 1899 年，英国化学家啓平及其共同工作者开始进行一系列硅有机化合物的研究，連續發表了 50 余篇研究報告。在研究过程中也發現了用有机鎂化合物来合成新的硅有机化合物的合成方法。

在十月社会主义革命的最初几年，有許多苏联的著名化学家發表了有关硅有机化合物的論文。1933 年列宁格勒大学教授多尔果夫發表了他的名著“硅有机化合物化学”，他將 1933 年以前的化学文献中有关硅有机化合物的資料加以全面总结，并特別指出：「最近，硅有机化合物已經开始走入日常生活中，并且已取得巩固的地位，虽然它們的应用范围現在还不广，但是由于社会主义建設的大規模进行以及苏联工業的發展，它們將获得广闊的用途」。

苏联著名的硅有机化合物的研究学者，安德里阿諾夫于 1937 年發表耐热的硅有机树脂的制造方法。后来美国学者几尔曼、老乔等人也在 1941 年發表了制造甲基聚硅醚树脂的專利報告，并提出了以直接方法合成重要硅有机化合物單体的方法。

現在，許多硅有机化合物的优越性能已經經過实践的考驗与証实，日益为有关部门重視起来，合成成功的新的硅有机化合物的数目，也在不断增加。同时那些已知的硅有机化合物的性質，以及它們的化学規律也更加清楚地被揭露出来，并因此而获得了許多更新的实际用途。

硅有机化合物，在作为耐高温、防水防潮、耐低温的絕緣材料方面已使电工器材得到了飞躍的改进与提高。使过去难以解决的技术問題，由于这种新的材料的出現而达到圓滿的解决。

第二章 硅有机化合物及其聚合物的形成

第一节 硅有机化合物的分类及名称

一切低分子的硅有机化合物，都可以認為是以硅烷 SiH_4 (亦称硅甲烷) 为代表的一系列硅化氢化合物 (通式为 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$) 的衍生物。并且硅化氢同系物中的一个或数个氢原子可以被某些有机原子团或基所取代，同时連接在硅原子上的氢可以被鹵族元素，或氢氧基(OH)、氨基(NH_2)、氧原子(O)等官能基所取代而分別形成为含鹵的、含氧的或含其他官能基的各种不同化合物。茲举其代表并例出其名称如下：

H_3SiSiH_3 ——称为二硅烷或硅乙烷；

$\text{H}_3\text{SiSiH}_2\text{SiH}_3$ ——称为三硅烷或硅丙烷；

HSiCl_3 ——三氯硅(甲)烷；

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ ——称为三甲基硅醇；

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ——称为六乙基二硅醚等。

高分子的硅有机聚合物，是由低分子化合物經縮合反应而形成，各种高分子硅有机化合物按其分子骨干的元素組成及排列形式不同而定名；例如分子骨干为硅氧相隔的化合物， $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-)$ 通称为聚硅醚，而全由硅元素为主体的聚合物 $(-\text{Si}-\text{Si}-\text{Si}-\text{Si}-)$ 称为聚硅烷等。

第二节 硅有机化合物的形成反应

硅有机化合物是以硅元素和代表有机化合物的碳氢化合物相结合而形成的。因此制造硅有机化合物，在合成化学上首先要解决 Si-C 键的形成问题。

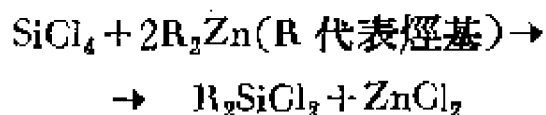
虽然硅有机化合物的最基本物质“硅烷”具有 Si-H 键，但实际上制造的是从硅烷衍生出来的单体的聚合物，是具有 Si-C 键的化合物，制造这种带有 Si-C 键的化合物，一般是先要制备带有 Si-X 键（X 代表卤元素）的化合物，这种卤化物比较容易与有机烃作用形成 Si-C 键化合物。另一种情况是使有机卤化物与硅元素直接作用后连接起来，形成 Si-C 键的化合物。

例如：元素硅与氯气作用；



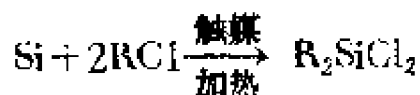
元素硅 氯气 四氯化硅

硅的卤化物与烃化剂进行作用时按下式反应：

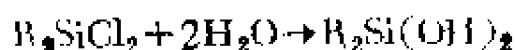


而生成 Si-C 键的化合物。

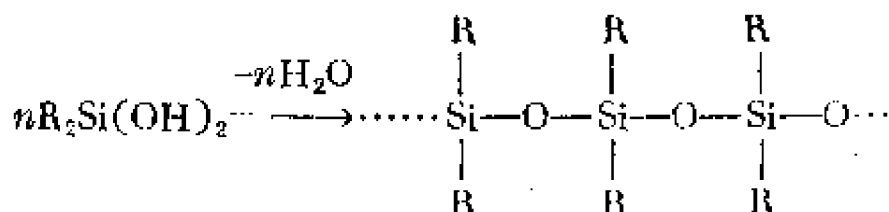
再如，硅元素亦可在触媒存在下直接与有机卤物作用从而形成 Si-C 键：



硅的卤化物或硅有机卤化物上的卤族元素，非常活泼，极易与水或空气中的水份进行作用发生加水分解反应，然后形成 Si-OH 键的化合物，如：



这些含 OH 的化合物分子间又极容易脱去水而缩合起来，生成聚合体，如：



这就是硅有机高分子化合物所进行形成反应的简单过程。

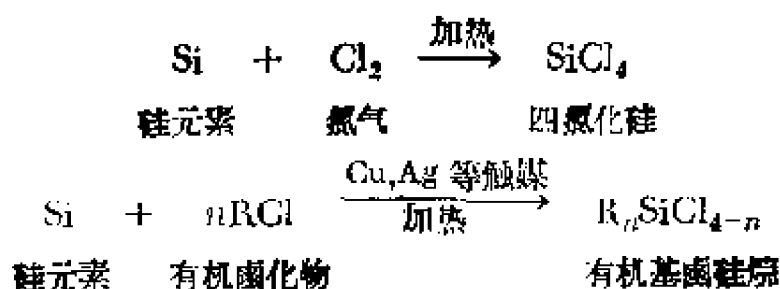
如以高分子聚合体为最终产物时，相对地我们把硅的卤化物(如 $SiCl_4$ 等)称之为“中间体”，而对含有Si-C键的 R_2SiCl_2 及 $R_2Si(OH)_2$ 为代表的低分子化合物称之为“单体”。

第三节 重要的中间体与单体的合成

低分子的硅有机化合物种类很多，但在工业上有实用价值的中间体与单体的种类并不多。例如比较重要的中间体只有四氯化硅($SiCl_4$)以及由它醇解制成的正硅酸乙酯 $Si(OC_2H_5)_4$ 等。而在单体方面用量最多使用价值最高的是甲基氯硅烷[代表式： $(CH_3)_nSiCl_{4-n}$]，其他有乙基氯硅烷 $[(C_2H_5)_nSiCl_{4-n}]$ 与苯基氯硅烷 $[(C_6H_5)_nSiCl_{4-n}]$ 及乙烯基氯硅烷 $[(CH_2=CH)_nSiCl_{4-n}]$ 等等。

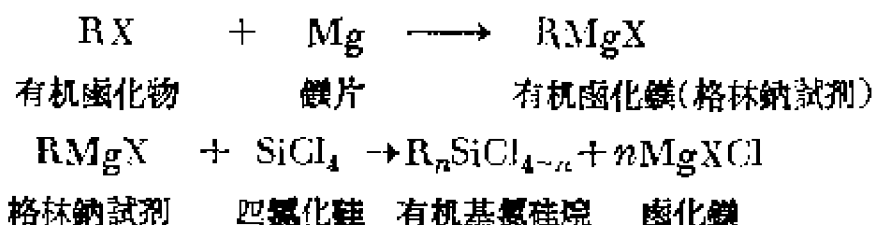
已如前述，在中间体以及单体的合成方法中，一种是直接合成的方法，而另一种是间接合成的方法。

直接合成的方法，是以硅元素为出发物质，在有触媒或无触媒的条件下使硅与卤元素或有机卤化物直接作用，分别得到硅的卤化物或有机基氯硅烷，其反应式如下：

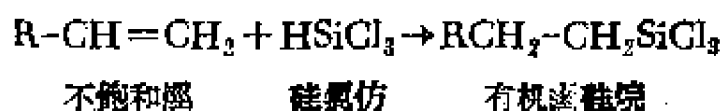


而间接合成方法的种类就比较多，其中采用最早的收率较

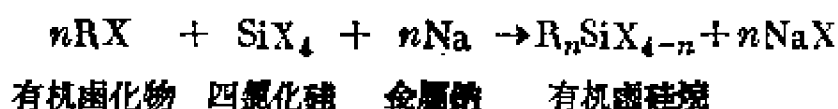
好的方法是利用格林納試劑的方法。首先將有機鹵化物(RX)與金屬鎂作用製成有機鹵化鎂(RMgX)，然後再使之與中間體SiCl₄進行取代反應後生成有機鹵硅烷：



再如，間接合成方法中亦可由不飽和烴出發使之與硅氯仿在加熱高壓下進行加成反應以製取有機鹵硅烷；如



也可採用符次反應，使有機鹵化物與SiCl₄等在有金屬鈉存在的條件下進行縮合反應；如

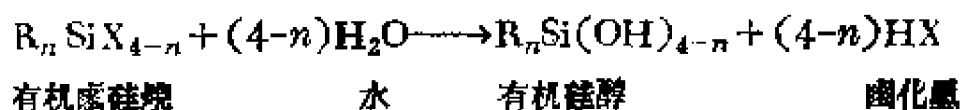


另外前面已經提及的最古典的利用有機鋅的方法等等。

總之這些合成的方法中，以直接方法最合乎工業生產條件，而間接方法皆以合成步驟煩雜，需要原料過多，或要求大量易燃易爆溶劑藥品為其缺點。目前工業上除非不得已基本上都採用直接合成的生產方法。

第四節 加水分解與脫水縮合形成高分子化合物的反應

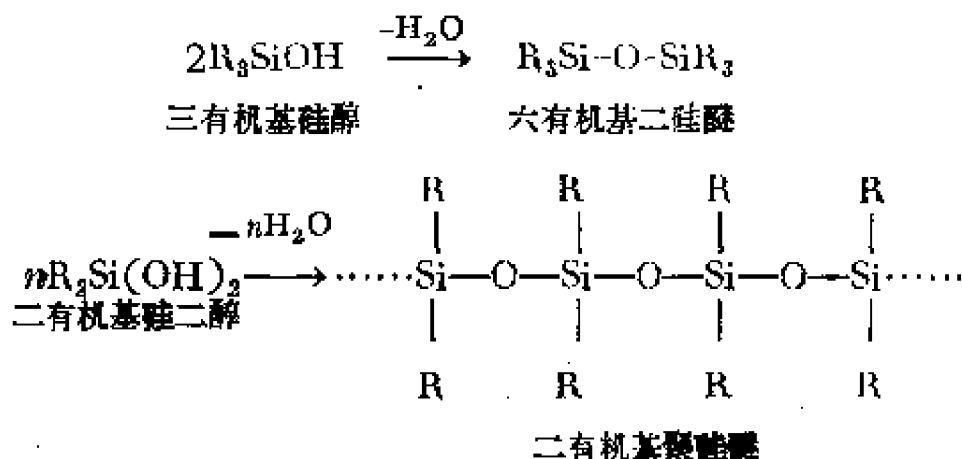
利用上述各種合成方法製得的有機鹵硅烷(R_nSiX_{4-n})是製備各種應用硅有機化合物的重要單體。前面已經談過這些含有鹵元素的化合物，它的Si-Cl鍵極易和水作用，水解而生成如R_nSi(OH)_{4-n}式帶Si-OH鍵的化合物。



這種過渡產物R_nSi(OH)_{4-n}與有機化合物的醇相對應，故

有“硅醇”之称。

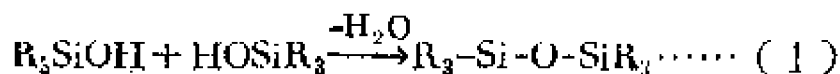
有机硅醇極不穩定，很难单独分离（有的可以分离出来）来，通常是縮合脫水按下式反应生成高分子化合物或相应的聚合物；



以上介紹的就是由低分子的單体經水解縮合后形成大分子聚合体的化学反应过程。各式中的有机基可以是甲基、乙基、苯基等任何有机基，并不以有机基的不同而使反应有所变化。

第五节 硅有机高分子化合物的分子結構

如上所述形成高分子硅有机化合物的原理是基于 Si-OH 鍵間的脫水縮合作用。因此选择什么样的單体，即帶一个的或二个、三个 OH 基作为出發單体，或是單一种的或兩種以上混合的單体就能使脫水縮合后所形成的大分子結構有所变化。也就是說硅有机化合物的聚合物可以按人們的意志来按排它們的分子形狀。例如：如果我们选择的單体是一个 OH 基的 R_3SiOH 化合物，則它們彼此只可能按下式反应生成分子量較低的二聚体；



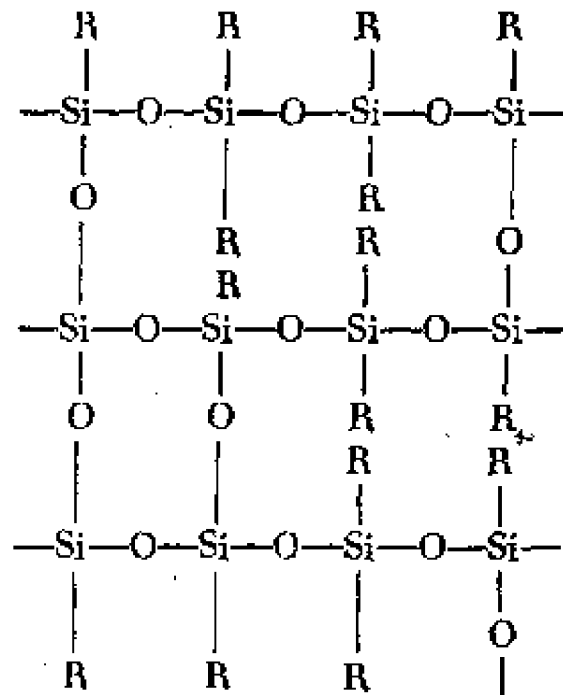
如果选择的是 $R_2Si(OH)_2$ ，則得到的聚合体应当是如下式所示的直鏈狀的或环狀的聚合体；

度是指一个单体分子上的官能基的数目而言的。

由此可以得出結論，开始时选澤什么样官能度的单体以及它們之間是怎样的一种配合比就可以制成有任何分子結構的聚合物，例如由 R_3SiOH 与 $R_2Si(OH)_2$ 两种单体互相配合脫水縮合后的产物是直鏈狀的分子，而分子鏈的長短决定于开始时 R_3SiOH 的用量，如 $R_2Si(OH)_2$ 的克分子量愈大則形成的分子鏈也就愈長。表現在形态上这些鏈狀分子是液态的，而液体的分子鏈愈長，其粘度也就愈大。

如用 n 代表二官能度单体的数目时，当 n 达到 2000 的时候，液体很粘稠，而 n 超 4000 以上的聚合物就能制成彈性的橡膠。

在采用(2),(3),(4)三种不同官能度的单体进行脫水縮合后的聚合物，其分子結構就可能是如下的立体結構：



这种立体結構的巨大分子的聚合物多形成树脂狀。有的是可以溶解的或者是不溶不熔性的固态物質。并且以其分子中的 n 数大小，不同官能度的組分比如何和选择的有机基是甲基、乙基或苯基等以及各种基的含量对脫水縮合后形成的树脂性質

有很大的影响。

在工业上有实际应用价值的硅有机聚合物在化学上的基本结构不外乎上述几种情况。因此人们可以按要求制成液体的、弹性的、固体状的工业上所需要的材料。所以说硅有机化合物是按人类意志在预想其分子结构的基础上制造出来的。这一问题在研究人造合成高分子物质上具有指导性的意义。

硅有机化合物聚合体分子结构中的 Si-O-Si 键恰与无机高分子石英、水晶等的单位分子结构的 SiO_2 相似，这就是硅有机化合物具有优异的耐热、耐电等性能的原因。

以上介绍了硅有机化合物最基本的化学反应以及形成各种不同形状高分子化合物的道理。

第三章 实用硅有机化合物的工业制造

第一节 中间体与单体的合成

(1) 中间体四氯化硅及四乙氧基硅烷的合成

将粗粒或小块的金屬硅填充于铁制的反应管中，由外部用

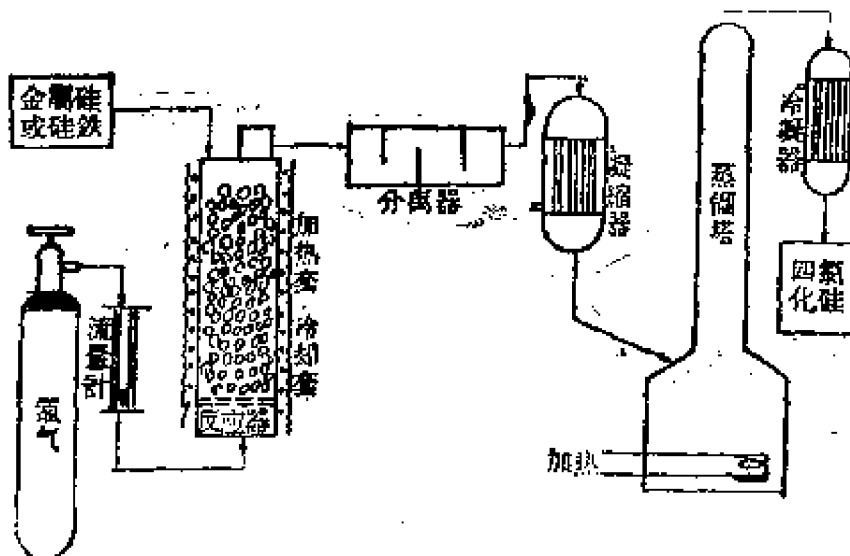


圖 1 四氯化硅的生产流程图

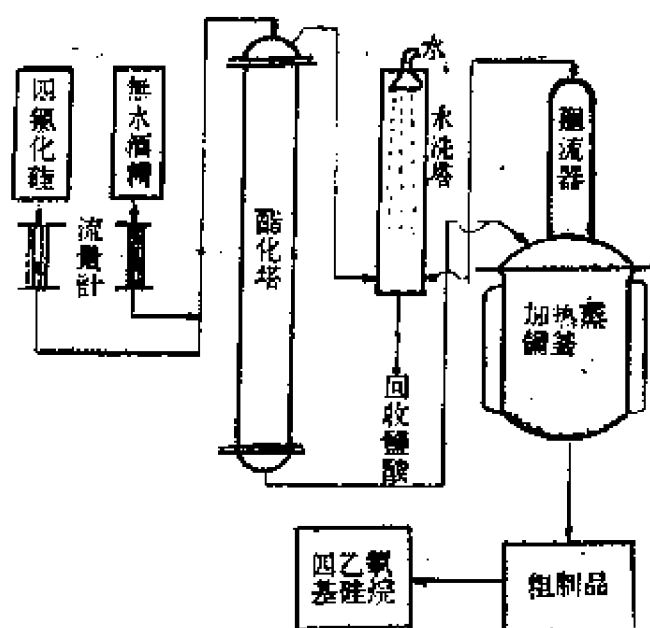


圖 2 四乙氧基硅烷的生产流程图

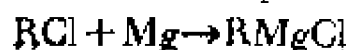
电热至 $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ 同时向反应管内通加经过洗涤并充分干燥过的氯气或盐酸气，由于是放热反应在反应开始后停止加热，以调节进气量保持反应温度。反应产物经冷却凝缩而得。再以蒸馏方法提纯，产物收率可达 90% 以上。生产工艺过程如图 2。

由高位计量槽分别向填充有磁环的耐酸酯化塔中滴加四氯化硅与无水酒精 (99.8% 以上) 使之进行酯化，副生盐酸经水洗塔回收。反应产物再在加热蒸馏釜中回流加热，使之作用完全并除去溶解于其中的氯化氢，经分馏制得。高沸点物为部分聚合物。

(2) 利用格林纳试剂合成单体

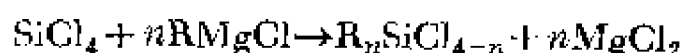
这种方法是工业上早期采用的生产方法，虽然生产工艺比较复杂制造成本也高，但以此法可以合成各种不同有机基氯硅烷并且可以调节产品的官能度等优点，到目前为止这一方法，仍有它的存在价值。

以此法制备单体时首先要制备格林纳试剂，这一工序是在加压或常压下去进行的，在反应器(附有冷却及加热外套与密闭搅拌设备)中加入经过充分干燥的有机氯化物(RCl)和一定量的溶剂(乙醚等)，再加新鲜的镁屑用少量的促进剂(碘片等)使之在激烈搅拌下作用反应，反应开始后发热，通冷水于夹套以保持必要的反应温度(溶剂回流温度)则按下式反应生成格林纳试剂



如此制得的格林納試劑不够穩定，在水氣下立刻分解因此制得后不宜久存應即時供下步合成使用。

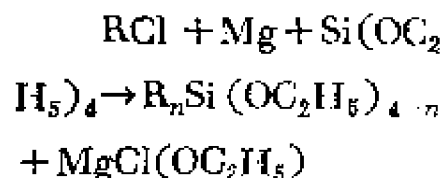
在附有攪拌及加熱夾套的合成反應釜中，先加入四氯化矽與溶劑，並在激烈攪拌下由計量器向釜內滴加上述格林納試劑，這時使用的溶劑量以能保證反應圓滿進行為度。由於調節 SiCl_4 與 RMgCl 克分子比用量以利于不同官能度產品的生成，反應如下：



反應完成后，將生成的氯化鎂沉淀由反應產物中分離除去（可採用離心分離或過濾的辦法等），液狀物經蒸除溶劑后分溜提純可得目的產物。

其生產工藝流程如圖 3。

蘇聯的先進方法是將上述兩步方法併為一步來進行，並為避免採用引火性乙醚溶劑而代之既作為反應物質又為溶劑的正硅酸乙酯的方法，其反應如下：



生成的產物是有机基乙氧基硅烷，它与有机卤硅烷同样易与水作用水解形成有机硅醇，但以其水解时的反应性緩和為特点。

(3) 利用直接方法合成單體

直接合成單體是最新最經濟的工業方法，特別适合于甲

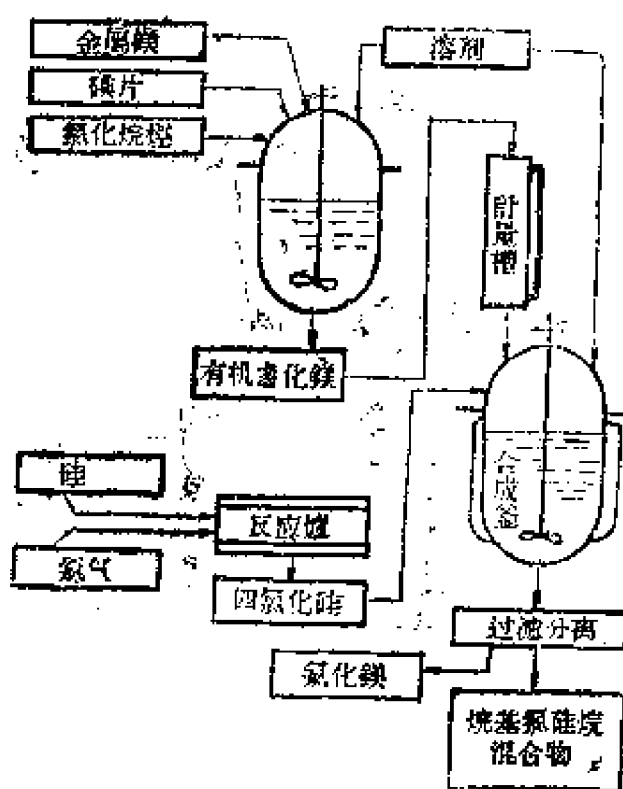


圖 3 格林納法合成氯硅烷的工藝流程圖

基、乙基、苯基鹵硅烷的合成制造。它的特点在于可由濃厚的原料出發直接制得濃度最大的目的产物，既不使用揮發性的溶剂又不采用在化学上不稳定的中間体为原料，且可以連續的制造切合大規模生产的条件。

前面已經談过，直接法是以硅元素为出發物質的，金屬硅作为硅鋼的原料在冶金工業部門有大量的生产，最高純度可达99%以上。作为合成硅有机化合物的原料一般使用95%以上的即可。其中雜質成分主要是鉄、鋁、碳、鈣等。金屬硅是帶有金屬光澤的暗青紫色的結晶体其融点約1500°C。合成反应时最好用能通过200篩目以上的細度的粉末，金屬硅很脆，粉碎加工并不困难。

直接合成时用的有机鹵化物有氯甲烷、氯乙烷、氯化苯等。这些产品在有机合成部門可以大量得到。使用这些原料时必需充分注意到它們的干燥程度在合成有机鹵硅烷时稍有些水分的存在，就不利于合成反应的进行。一般使用前需經完全的脫水干燥处理。这些有机鹵化物的物理常数如下：

		沸点°C	融点°C
氯甲烷	(CH ₃ Cl)	-23.7	—
氯乙烷	(C ₂ H ₅ Cl)	+12.5	—
氯化苯	(C ₆ H ₅ Cl)	131.7	-45.35

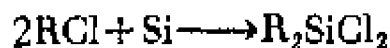
为了使直接合成的反应能順利进行，通常在反应系中加添触媒，如銅、銀、錫、鋅等金屬及其鹵化物。触媒的选择以出發原料有机鹵化物的种类不同而異。例如对烷基鹵化物來說銅触媒較好而銀比較适于芳基鹵硅烷的直接合成。触媒本身的形狀可能是粉末混合物也可以制成合金来使用。直接合成反应的反应爐有不同的形式，如立式、臥式或沸騰層等形式但大体上都是圓筒型帶有攪拌裝置的反应器。

原料硅粉及触媒銅粉事先混合后加入反应器中(反应塔大

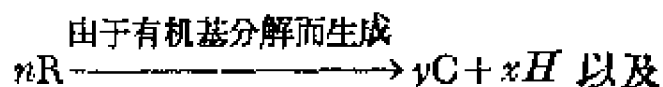
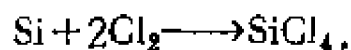
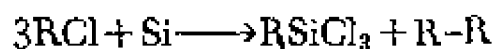
者直径为 40~50 厘米，高 3 米左右)，每次加料量多者可达 500~600 公斤。反应塔外部由电加热或经载热体使反应温度保持 300~320°C (烷基氯硅烷的情况，合成苯基氯硅烷的反应温度范围为 400~500°C)。以制造甲基氯硅烷为例，氯甲烷气体可由反应塔下部通入使之与触媒体充分进行接触反应，其工艺流程如右图所示。

实际上直接合成反应时的化学反应是很复杂的。除了主要反应外同时有很多副反应发生，例如：

主要反应是：



副反应有：



如 CH_3HSiCl_2 等的含氢单体等等。即反应产物中除了大部分的主要反应产物 R_2SiCl_2 外同时也有 $RSiCl_3$ 及 R_3SiCl_3 组分存在，更由于有机基的热分解作用副产物中有含氢单体以及碳氢化合物游离碳等生成。

混合产物中某一成分的含量多少决定于反应时所用触媒的

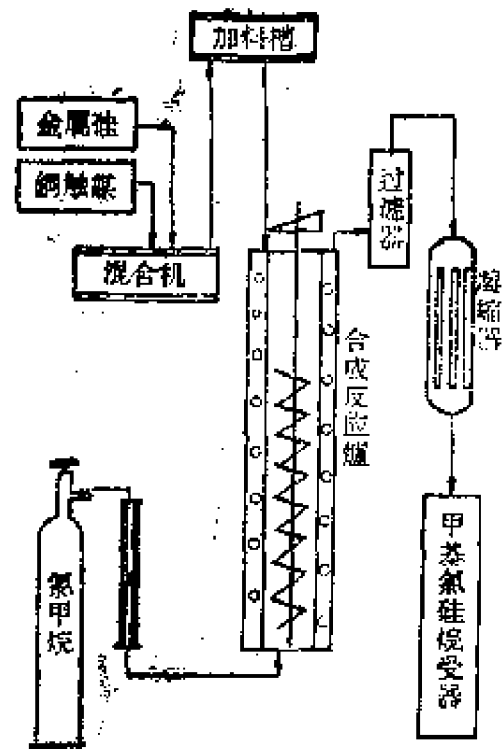


图 4 甲基氯硅烷的生产流程图

种类、性質、反应温度和氯甲烷的流速等等的不同条件。一般以提高二官能产品的含量最合乎經濟观点，如選擇的条件最恰当，則二甲基二氯硅烷的含量可达总凝縮物的 50% 以上。如反应温度过高时，因有机基的分解使产物中三官能体的組分增多，而反应温度过低时反应难于进行。如果触媒的活性很好，可以使反应在較低的温度下順利进行。

制备苯基氯硅烷的直接反应时，由于氯化苯的反应性能較氯甲烷差，因此要使反应进行就需要更高的反应温度（400°C 以上），触媒用量也較多（一般在烷基鹵化物的場合触媒銅的适量是按使用的硅粉的重量的 15~20%，而芳基鹵化物的触媒用量要超过 40% 以上）。

無論是合成甲基或苯基氯硅烷，其反应条件都需严格控制，如反应温度、有机鹵化物的流量、反应器的气密度以及反应系与掺与反应物的干燥处理必須充分得到要求保証，否則由于少量水气的进入即使反应物水解降低收率同时反应設備可能受到水解放出的鹽酸的侵蝕。特別以工業規模进行生产时要充分注意这一問題。

总之，反应后的产物都經适当冷却凝縮后取得，并所得到的凝縮液为不同組分的混合物，某种單体的分离提純可依分溜方法达到。

第二节 各种單体的分离提純

不論取用何种合成方法，合成制得的产物皆系各种不同組分的混合物。根据制造最終制品的需要，各种官能度的單体需要加以分离、提純。通常可利用它們的沸点差采取分溜的方法。各种混合單体的不同組分的物理常数关系如下表所示；

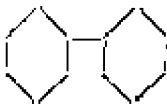
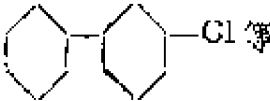
甲基混合單体中不同組分的沸点关系。

表 1

各組分的名称	化 学 式	沸 点 (°C)
甲基三氯硅烷	CH_3SiCl_3	66.1
二甲基二氯硅烷	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	70.2
三甲基氯硅烷	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	57.7
甲基二氯硅烷	$\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$	40.4
四氯化硅	SiCl_4	57.6
四甲基硅烷	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	26.5

苯基混合单体中不同組分的沸点关系。

表 2

各組分的名称	化 学 式	沸 点 (°C)
苯基三氯硅烷	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	201
二苯基二氯硅烷	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	305
三苯基氯硅烷	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$	378
四苯基氯硅烷	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Si}$	428
联苯		225
氯代联苯	 -Cl 等	360~370

由以上沸点关系可以看出，苯基混合单体中的各不同組分的沸点距离较大，采用一般分溜方法充分可以达到分离純制的目的。而甲基混合单体中各組分的沸点都很接近，如不采用精密分溜装置很难得到純制单体。一般需要 60~70 理論塔板的精溜装置，工業上可采用泡盖式或效能更高的填充式分溜塔。分溜甲基单体时的回流比很大，否則不能达到要求純度。一次分溜后純度不能滿足要求时可进行反复精溜。除間歇式外亦可采用連續式的分溜的方法。分溜的工艺流程可参看圖 5, 6。

在低沸点組分中主要是含氫单体 ($\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$)。四氯化硅与三甲基氯硅烷兩者形成为共沸混合物 (其沸点 54.7°C)。并

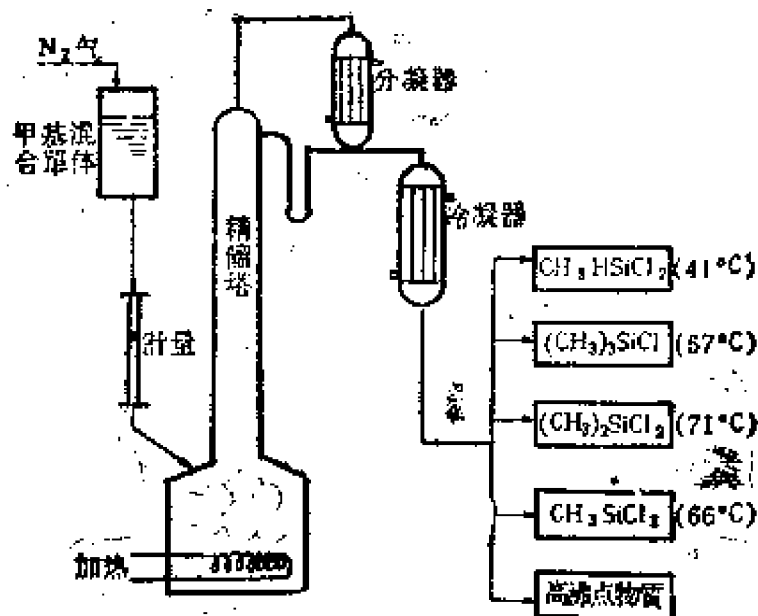


圖 5 間歇式分餾工藝過程簡圖

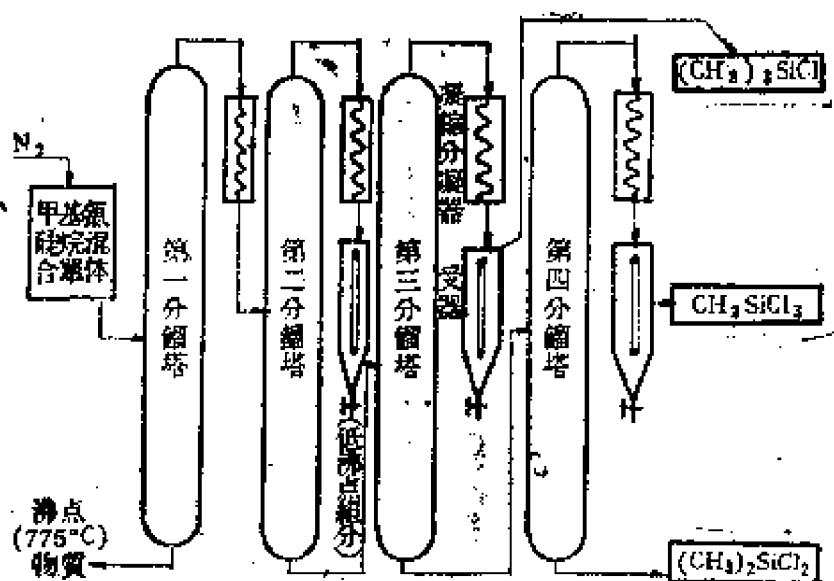


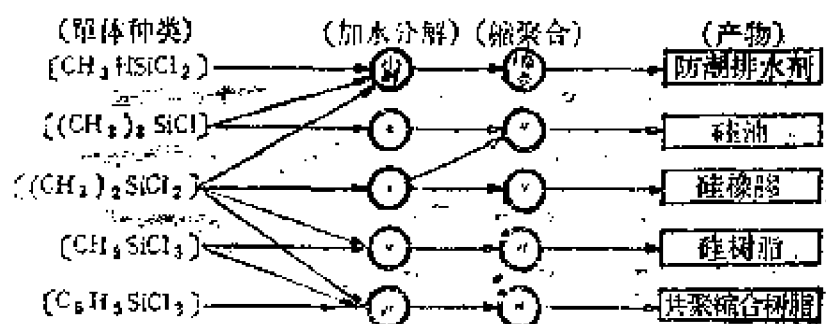
圖 6 連續式分餾工藝過程簡圖

要使它們互相分離，一般可以採用化學方法。

第三節 加水分解的工藝操作

實用的硅有機化合物，都由低分子單體經加水分解再脫水聚合後形成的高分子聚合體。因此在工業上加水分解工程也佔整個生產工藝中的重要部分。

根据制品的要求不同，进行加水分解前事先选择单体种类以及决定它们之间的相互配合比。以所选择的单体的种类以及官能度不同来调节成品的性能。可参考下图：



通常，因硅有机氯化物的加水分解反应极为激烈并速度很快，在水解同时就有部分水解产物进行了缩聚反应。为了易于控制加水分解反应，可用溶剂作为稀释剂并在激烈搅拌下徐缓进行。

在工业上加水分解用的反应釜的材料应考虑到能耐酸的腐蚀。如能以玻璃、搪瓷或用不锈钢等材料制成。

如上圖所示，如最后的制品是树脂时，则原料就应该采用二官能度与三官能度按不同分子比的混合物出发。制硅油的原料以二官能度单体为主按不同的粘度要求，通常配合一官能度单体。而只有接近100%纯度的二官能度单体才能制成硅橡胶。

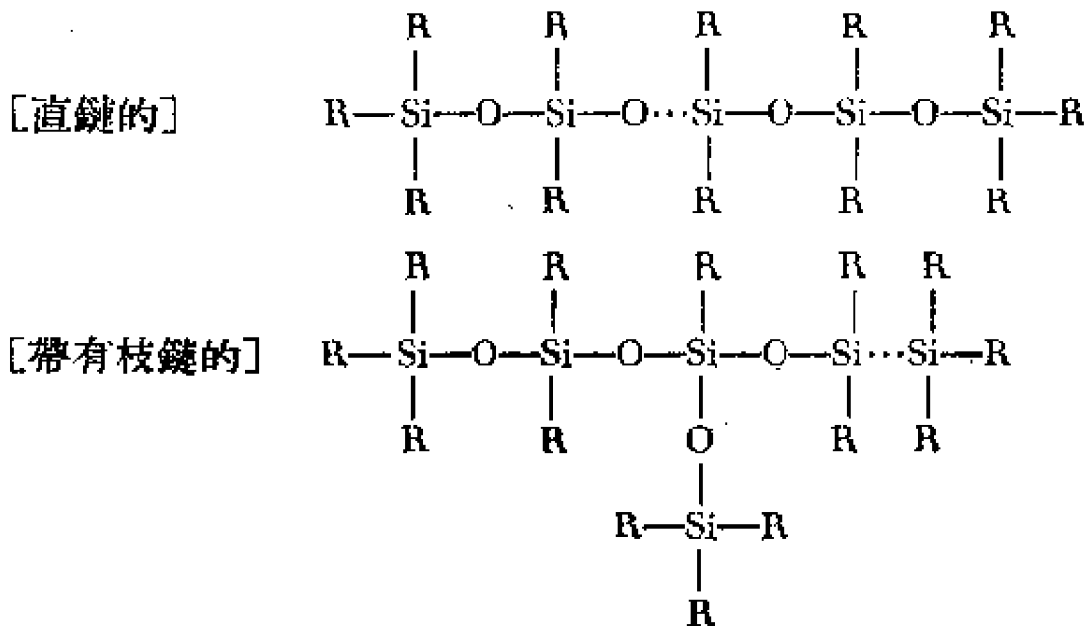
经加水分解后的产物，应洗除所含之酸，方法是用水反复洗涤或加碳酸钠等进行中和。然后在减压下蒸除作为稀释剂之溶剂以及残余水分。如此处理后的产物为部分聚合了的物质，通称为初期缩聚体。为了制成高聚物，应使初期缩聚物进一步聚合，这一工程在工业上称为聚合操作。通常聚合反应在聚合釜内进行，由外部加热或内部加促进剂的方法使反应顺利进行。经聚合反应后的产物即为最后产品。

⑤ 作为聚合剂使用的有强酸、强碱，或性质缓和一些的适当

物質。詳細情況在介紹制造產品一章時敘述。

第四節 有機硅油的制造

前已談到，硅油的分子結構可以是直鏈狀的也可能是帶有支鏈的，一般形式可表示如下：



形成直鏈狀分子結構的物質是 2 官能度或與一官能度單體的混合物，由於混有少量三官能度單體使產品有枝鏈。並以兩種單體克分子比的不同任意調節分子鏈的長短。從而制成不同粒度的硅油。因此究竟選擇多大的粘度以及什麼樣的有機基和它們是怎樣配合比，皆以產物的最終使用目的與性能要求為轉移。

由於這些條件的不同，表現在制品的粘度、比重、沸點、凝固點以及其他實用性能上也就不一樣。調節粘度—(聚合度)—的方法可以利用下列公式：

$$\text{聚合度}(n) = \frac{D}{\frac{1}{2}M} + 2$$

式中 D 代表二官能度的克分子數；

M 代表一官能度的克分子數。

实际上，聚合反应后的硅油分子的分子量并不是均一的，是各种不同聚合度的混合物。而我們一般所談的分子量是指它們的平均分子量。并且由于極少量的三官能度單体有意或無意中混入后的結果，分子形狀就可能發生变化可能帶有枝鏈或形成不同大小的环狀物。

为了除去这些雜質制成高純度的硅油，必要时可經減压蒸溜方法除去雜質。但硅油的純度如何基本关键仍在于所使用的原料單体的純度。具体的說如果沒有高純度的二官能度單体就不可能制成純度高的硅油。制造硅油的工艺过程可参看下圖；

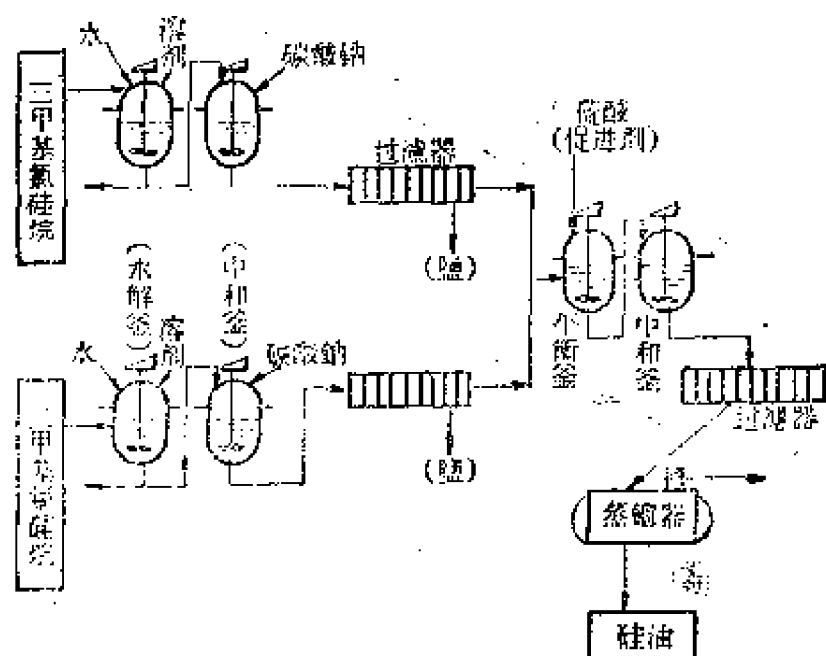


圖 7 硅油的制造流程图

第五节 有机硅橡胶的制造

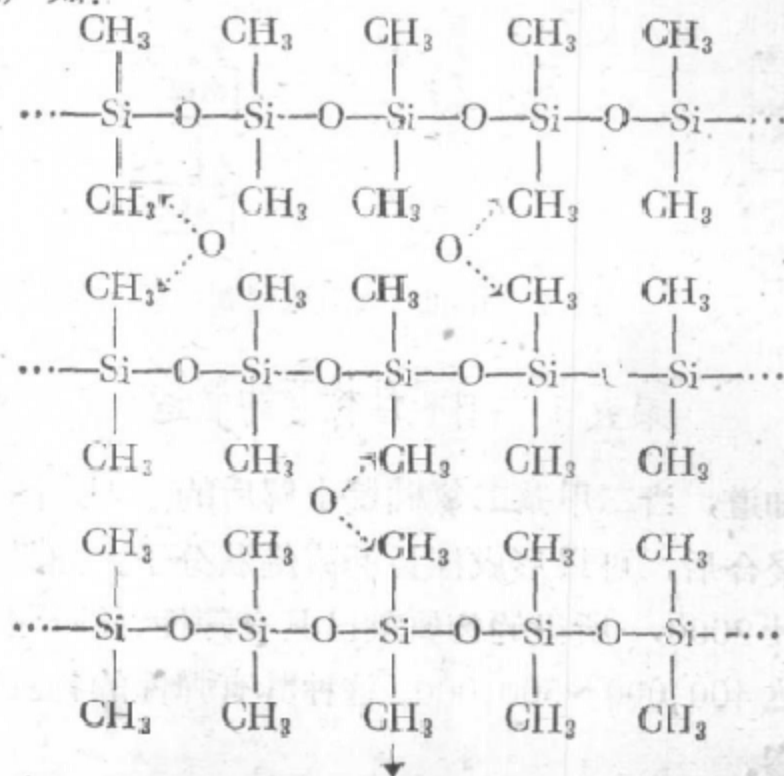
我們知道，当二甲基二氯硅烷水解后的 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 进一步脱水聚合后，可以形成極長的直鏈狀分子。如果它的分子聚合度超过 2000，所得的物質就已具有彈性，这时它們的平均分子量可达 400,000~500,000，这种具有彈性的物質被称謂硅橡胶的生膠。

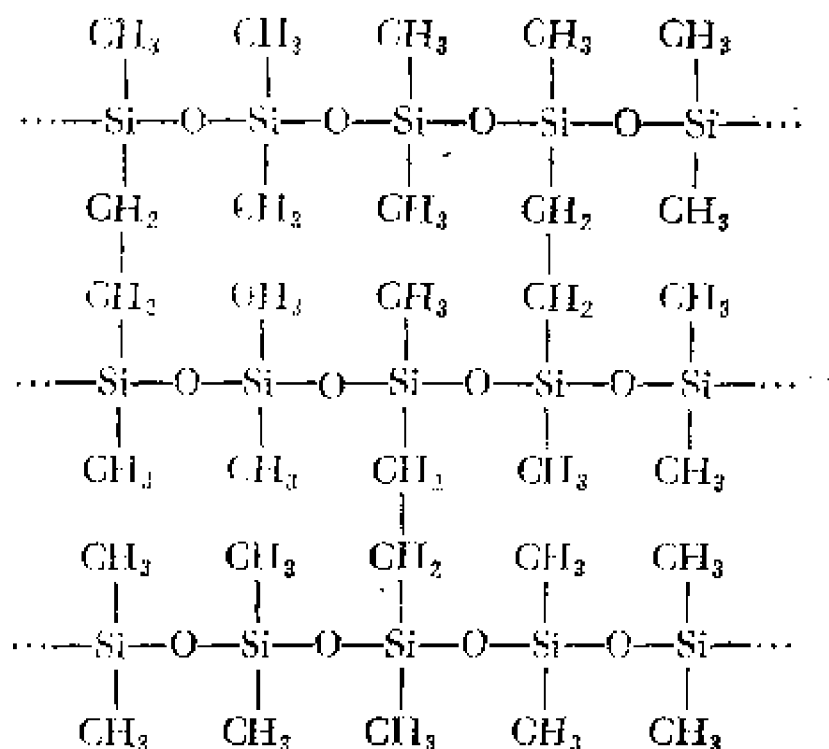


圖 8 硅橡膠生膠的形狀

制造生膠的工藝過程基本上与制造硅油时的情况相同。作为基本原料的二甲基二氯硅烷的純制，只有达到 99.98% 以上时才能形成如此巨大的分子，而分子量不能达到要求程度的聚合体就不可能表现出需要的彈性。

縮聚合反应时通常添加酸或鹼等作为促进剂，因此聚合后的产物必需經過水洗或添加中和剂等方法，以除去这些促进剂杂质。而制备硅橡膠的制造过程是在生膠中加入填料、顏料及加硫剂，經過混煉均匀，再进行加热加硫使之进一步成型硬化；这一点与天然橡膠的加工方法相似。惟作为硅橡膠的加硫剂不使用硫黃而用的是氧化剂(过氧化苯甲碇等)。硅橡膠的最好填料是細度很高的白炭黑(SiO_2) 以及二氧化鈦等。硅橡膠的硫化反应机理是依氧化剂的氧化作用使長分子鏈互相間交連起来变成更大分子的过程，如：





即如上式所示由于氧化剂的作用使甲基間脫氫形成次甲基桥 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) 使大分子鏈互相間連接起来, 但也可能由于甲基整个氧化脫离而形成硅醚鏈 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$)。

为了提高或改进硅橡膠的性能, 除了使用甲基單体外, 亦可加适量的苯基單体与乙烯基單体。含有乙烯基單体的硅橡膠有使用硫黃作为硫化剂的特点, 并且这种混合基的硅橡膠具有更高的耐寒性, 其脆化点可以降低到 -80°C 以上。制造硅橡膠的工藝过程如右:

硅橡膠生膠与填料、加

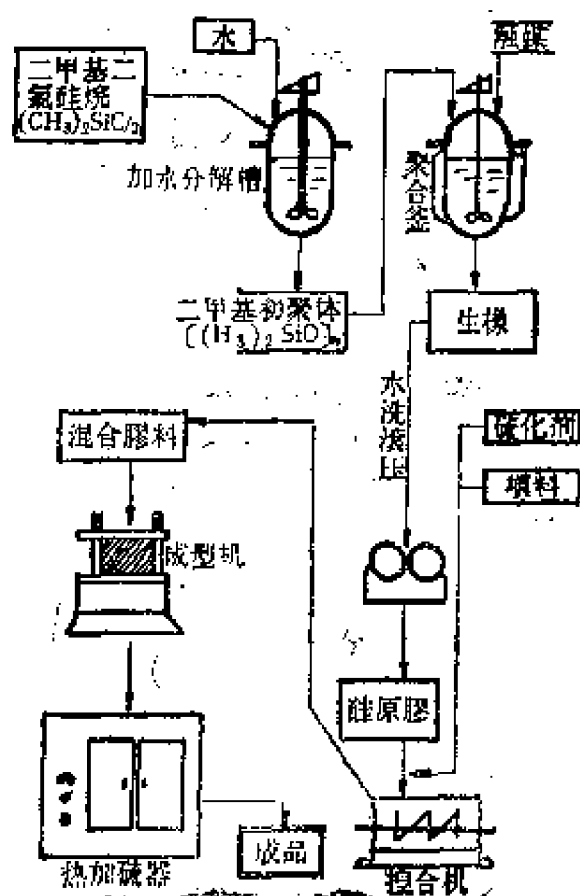


圖 9 硅橡膠的生产流程图

硫剂、顏料的配合与一般橡膠混煉加工时一样可以在双筒滾压机内进行。为了使混合时的温度不超过 40°C ，需設有水冷裝置，两个滾筒的回轉比以 $1:1.25\sim 1.4$ ，表面速度以 $20\sim 45$ 米/分鐘为最适，混煉时特别注意絕不应使有机性的油类以及脂类混入膠料内。

在填料混合均匀后，再加促进剂或添加剂，加触媒时要注意温度不应超过 40°C ，一般配合操作所需要的时间为 $30\sim 60$ 分鐘，并以裝料量，双滾筒的間隙，回轉速度稍有出入。

混合膠料在进一步加工前最少应放置 24 小时以上，如使用氧化低汞作为促进剂的膠料，不宜長時間保存，应在加工前临时混配。市售的所謂混合膠料即上述方法配合后的产品。这种混合膠料再按使用目的要求压鑄成不同形狀，最后进行热处理加工。由于热处理时的条件影响成品的机械性質以及耐水性、耐油性等。因此要制得合乎使用要求的产品，必須选择适当配方的混合料及最好的加工方法。茲举代表性的产品以及其膠料的配方作为参考：

表 3

	原 料	一般用，高抗張力		压缩变形小的产品		極低温用
		A	B	C	D	E
有机硅	生膠	100	100	100	100	100
填	白炭黑 (SiO_2)	45	40~60 40~60			33~45
料	磷酸钙 氧化鋅 硅胶	0~45		102~147	103~140	

續表

		一般用, 高抗張力		壓縮变形小的产品		極低温用
		A	B	C	D	E
顏料	氧化鉄 氯化鈦			1.0	1.0	
氧化劑	过氧化苯甲醯	3.5	3.0	3.0~3.2	3.0	3.9~4.0
添加劑	氯化第一汞 丁基噻嗪			1.7	2.8~3.1	

混合料的成型加工也与一般的橡膠加工相同，經加热加压成型或挤压加工成型、滾压成型后再进行热处理，使之硫化。硫化时可用蒸气或电热。通常硅橡膠的混合料在进行加工操作前应再一次进行混压捏合，以保証混合均匀，否則成型时难于流动致使成型品外觀受到影响。

加压成型时的加热方法，無論用电热或蒸气热均可，一般成型压力都在 10~50 公斤/厘米² 左右。金屬模子的温度以及加压時間多少决定于硅橡膠混料的种类及混合原料的配合比。

再如制造厚度为 6 毫米以下的板狀物时，金屬模子的温度在 110~130°、加热 10~15 分鐘即可，如厚度增加則時間就得加長。在加热时長時間加压会使产品硬化，故过長時間的加压是不必要的。成型物較厚时，不宜在加压后很快的除去压力以免發生气泡。必須在金屬模子中保持压力，冷却到 50°C 后再取出成型物，硅橡膠在热处理时收縮率为 2~10%，設計模子时要考虑到这一点。

挤压成型亦可利用一般橡膠用的挤压机，制成硅橡膠棒与管。但在挤压机出口处应当备有金屬網的輸送帶，使成品成型条件保持均匀。在挤压时如有發热現象，可通冷水使温度不超过 40°C。成型品可先以 5~10 分鐘的時間进行蒸气加热处理，温

度为 $130\sim 140^{\circ}\text{C}$ ，然后进行第二次热处理可得最后产品。

和一般橡膠一样，用硅橡膠也能制造电綫电纜，并且可以使用同样的机器来进行，加热处理也可采用連續的方法，最适当的加硫条件是在蒸气为 $7\sim 14/\text{厘米}^2$ 下加热 $1.2\sim 1$ 分鐘。

不論是挤压、加压、滾压成型后的硅橡膠制品，都需进行第二次即最后的热加硫处理，通常可在空气循环式的电加热器內进行，經過最后热处理后，因氧化剂的作用使硅橡膠分子鏈間的甲基中部分 H 原子由于选择氧化形成次甲基而成为稳定的分子結構。

一般进行第二次热加硫的温度以 250°C 为最适宜。为了防止有气泡或气孔生成，較厚成型物可按下表方式由 $120\sim 250^{\circ}\text{C}$ 以四个阶段进行热处理：

成品厚度与热处理的关系 表 4

成品的厚度 (毫米)	热处理的温度与時間 (小时)			
	(1) 120°C	(2) 150°C	(3) 200°C	(4) 250°C
1.5 以下	0	0	0	所要求的性能不同 处理時間也不一样
2	0	0.5	0	〃
4	0	1	3	〃
10	0	3	18	〃
12	0	3	18	〃

將硅橡膠塗在織布上，可以制造橡膠布，例如在玻璃纖維上塗敷橡膠后可以制成硅橡膠的玻璃膠布。塗敷硅橡膠有三种形式：第一是利用硅橡膠的生膠經過配合适当的填料后用刮刀或滾压等方法使碾压复着，再进行加硫加热处理。第二是利用高粘度的硅油經与填料配合成糊狀物后塗于布上，經热处理使之形成高分子彈性橡膠的方法。第三是用二甲苯溶解的硅橡

膠糊进行塗刷的方法。开始用滾筒或刮刀塗在布的單面或雙面使成一定厚度的薄膜，然后加热蒸去溶剂与揮發性的物質，使达到初步加硫的效果，加热的方法是用电热或紅外綫灯在 $90\sim 110^{\circ}\text{C}$ 温度下进行烘烤 $10\sim 15$ 分鐘，最后加硫是在同样加热設備中于 250°C 下进行的，为了能得到質量均匀的工業产品，最好是用連續式的生产方法。

第六节 有机硅树脂的制造

固体树脂狀物質的形成，說明了它的分子量是巨大的，分子結構形狀是立体的。为了使其分子有立体結構，作为基本物質的單体除了二官能度者外，必需配合适当量的三官能度單体。也正是由于兩者的配合比不同可以制成性質較柔軟、可溶可熔性的树脂或者是不溶不熔性的硬脆的固体。

一般有用价值的硅树脂，其分子組成中的Si与R基的比值都在 $1\sim 1.8$ 范围之內。影响树脂性能的除上述比值外，采用何种有机基單体的影响也很大。例如，含有一定量苯基的树脂会比完全使用甲基單体制造出来的树脂在耐热性上，柔軟性上要好一些。

因此，制造树脂时首先由选择那种單体以及如何决定它們的配合比开始。加水分解后的初聚体为使达到要求的聚合度，水解后还需进一步进行聚合，例如在促进剂存在下或于空气中加热氧化使之形成最終产品。

單体种类的选择以及其用量决定于产品的使用对象与具体要求条件。一般規律是R:Si 值愈小所得到的树脂漆就愈可能在較低的温度下硬化干燥。提高这一比值制成的树脂漆要使之硬化就得在 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 的高温下烘烤数小时，但所得到的漆膜的热彈性比前者要好的多。树脂的分子結構如下式所示，它和硅橡膠的分子結構不同在于分子主鍵間的桥接是由硅醚鍵相

酸树脂来达到变性的目的。再如將制造醇酸树脂原料的脂肪酸代之以硅有机酸酯，則同样可以参与醇酸树脂的聚合中去，以得到醇酸变性的硅树脂。

* * *

第四章 硅有机化合物的性質及其应用

第一节 硅有机化合物的通性

称为硅有机高分子化合物的高聚体，無論是液体、固体、彈性体均与其他有机、無机、金屬材料一样具有該类物質的通性。硅有机化合物的特点在于它們具有很高的耐热性和化学稳定性、优良的电絕緣性和非常好的排水性。特別是这类物質的物理常数对温度的变化系数很小，而且对各种溶剂都有較大的耐力。这些重要的性質中尤以其耐热、耐水、耐电兼备而極被人重視。这也就是硅有机化合物具有高贵使用价值的最基本因素。茲將这些特点分別詳叙于下

耐热性 硅有机化合物的分子結構中，有与石英硅酸鹽等無机化合物相似的由硅-氧鍵所形成的骨干，其所以耐热也可由此推想而知。再比較一下，有关的化学鍵的鍵能就更容易來說明它們耐热的原因。例如 Si-O 鍵的鍵能是 89.3 千卡/克分子，Si-C 鍵是 57.6 千卡/克分子，C-O 鍵能是 70.3 千卡/克分子，C-C 鍵为 58.6 千卡/克分子。很明显的可以看出 Si-O 鍵是最大的。这表明了 Si 与 O 的結合力最强，要使它們分开就比代表一般有机高分子化合物結構主干的 C-C 鍵，需要更多的能量。

通常硅有机化合物的耐热温度范围是 200~250°C，它和具有同样結構的硅酸鹽分子間差別是每一个硅原子上連結有一个以上的有机基，这就使它的耐热程度与無机物比較受到了一

定的限制。

必須指出，对硅有机化合物的耐热性除了基于上述的 $-Si-O-Si-$ 鏈分子結構外，在硅原子直接連結的有机基的种类也有一定的影响。例如，同为烷基的有机基，以其含碳量愈大耐热性就愈差。而有趣的是含碳量較多的芳基由于它的环狀結構特点反而比甲基(含碳最少的有机基)有更稳定的耐热性。

化学稳定性 在一般情况，硅有机化合物与有机化合物比較其对化学藥品的作用抵抗力較高。例如在空气中高于 $300^{\circ}C$ 的温度下長時間受热时，由于有机基的氧化分解而变质，但在隔絕空气的条件下或在不活潑性气流中即或加热到更高的温度也难以發生变化。除了强酸强鹼之外对一切化学試剂的作用都有較好的耐性，而具有芳基的硅有机化合物在这一点上較烷基者稍差。

耐水性与排水性 在硅有机化合物的分子主鏈外面包有一層有机基，这是它具有排水性的基本原因。硅有机化合物本身对水的溶解度極小又难吸收水分。当它与水滴接触时如水滴落在石蜡上，表現了很大的接触角，水珠只能滾落而不可能潤湿其表面。虽然如此硅有机化合物的皮膜并不妨碍水蒸汽的透過，这也是硅有机化合物具有特殊功用的原因。

电絕緣性 不仅在电絕緣方面特别是在耐击穿强度与耐高压电弧、电火花方面，硅有机化合物都表現了極其优異的性能，更以其兼有排水性与較广温度变化范圍內物理常数变化小的特点就进一步的提高了它作为絕緣材料的应用价值。

物理常数与温度的关系 已如上述，硅有机化合物的物理常数随温度的变化很小，这一特性特別显著的表現在硅油的粘度上。对于这种現象，曾以它們分子間相互作用力小以及分子結構等特点作为說明这些性質的原因。例如，硅鏈鍵的結合具有显著的离子性而缺少定向作用，因此就有了較高的結合度

而使每一个單位結構都能保持它們的自由运动。

以上仅說明硅有机化合物的一般性質，現在分別按不同形态的化合物予加以介紹，并指出基于它們的特性在实际应用上的价值与功用。

第二节 有机硅油的特異

用控制分子量的办法，可制成最低为 0.65 厘泊类似水狀的直到高达 1 000 000 厘泊像飴糊样粘稠的不同粘度的硅油。通常它們的外表都是無色透明的。硅油在較广的温度变化范圍內，其粘度变化小和具有較高的沸点与較低的凝固点等特性而

硅油的物理特性

表 5

粘度 (CS) 25°C	比 重 25°C/25°C	凝固点 温度 (°C)	沸 点 °C		在 200 °C 加热 48 小 时后蒸發 減量 (%)	最低 引火点 °C	介电常数 1000 週/秒 25°C	折射率 25°C
			温 度 (°C)	气 压 毫米 汞柱				
0.65	0.761	-68	99.5	760		0	2.18	1.375
1.0	0.818	-86	152	760		43	2.32	1.382
1.5	0.852	-76	192	760		71	2.40	1.387
2.0	0.871	-84	230	760		79	2.40	1.390
3.0	0.896	-65	71~100	0.5		103	2.52	1.394
5.0	0.918	-65	120~160	0.5		135	2.53	1.394
10	0.940	-65	200以上	0.5		163	2.65	1.399
20	0.950	-60	200以上	0.5		271	2.68	1.400
50	0.955	-55	200以上	0.5		271	2.72	1.402
100	0.968	-55			2 以下	315	2.74	1.4030
200	0.971	-53			2 以下	315	2.74	1.4031
350	0.972	-50			2 以下	315	2.75	1.4032
500	0.972	-60			2 以下	315	2.75	1.4033
1000	0.973	-55			2 以下	315	2.76	1.4035
12500	0.973	-46			2 以下	315	2.82	1.4035
30000	0.973	-44			2 以下	315	2.77	1.4035

引入重視。硅油有較低的蒸气压与較小的揮發性和較大的耐压縮力与較小的表面張力等特点。茲举具有代表性的不同粘度一系列甲基硅油的物理性能如表 5。

由表中可以明显的看出，当硅油的分子量愈高，沸点也相应的增高，而它們凝固点都比較低一般在 -45°C 以下。

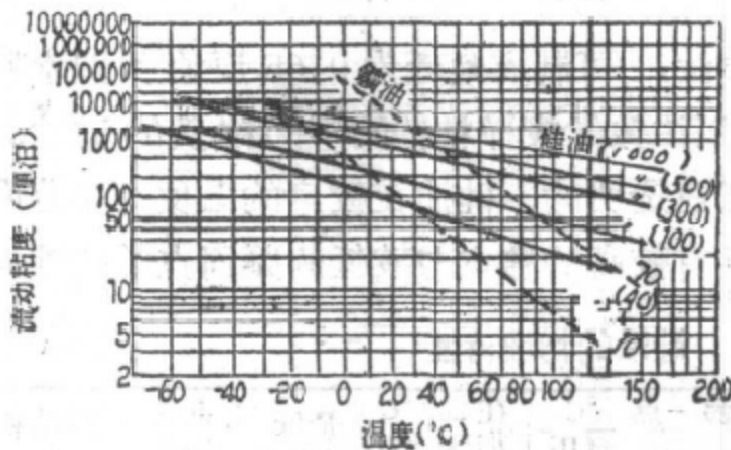


圖 11 硅油的粘度与溫度的关系

如用具体数字来说明硅油在温度变化时温度与粘度的变化关系与一般矿物油的比較如下表。

由表 6 可以看出，在 38°C 时具同一粘度的硅油和

矿物油，当降温到 -18°C 时，矿物油的粘度就已經增加了 100 倍，而在同样情况下硅油的粘度仅仅增加 3.5 倍。作为低温使用的工業材料來說具有較低的凝固点是十分宝貴的。

表 6

温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	粘 度 (厘 泊)	
	硅 油	矿 物 油
100	40	10.8
38	100	100
-18	350	11000
-37	600	230000
-56	1560	固化

硅油受热时也很难氧化，对化学藥品作用具有較强的抵抗力，試驗証明在 200°C 下加热 16 小时后硅油粘度仅增加 10%。

在空气中 170°C 下長時間加熱根本不發生任何變化，只有在 200°C 以上的溫度時才逐漸有氧化的趨向，其表現為硅油的粘度有所提高。硅油的氧化作用主要發生在有機基上，例如分子鏈上的甲基經加熱氧化後生成甲醛 (HCHO) 或甲酸 (HCOOH)。而斷絕空氣的存在時即或加熱超過 200°C 以上也不氧化。硅油如受熱超過 250°C 時由於分子鏈的裂解轉化生成低分子的化合物。這種變化在加熱到 350°C 就更為顯著。硅油雖有一定的引火點但沒有自燃點不與火焰接觸時不可能自行燃燒。在分子鏈上帶有苯基的硅油有更高的熱穩定性，只在 250°C 以上受熱時才氧化粘度升高。要注意到各種不同種類金屬對硅油的氧化作用有不同的影響，鋁、銀、鋼、錫、鋅的存在不會發生變化而鉛的存在就能促進硅油的氧化作用，而銅相反的有抑止氧化作用的效果。

分子量較低的硅油當受到 2000 公斤/厘米² 以上的壓力時其粘度也有增高的現象。

硅油在化學上是不活潑的，幾乎完全不受下列物質的作用，如脂肪酸、硫黃、亞硫酸、3% 的過氧化氫、金屬鹽的水溶液、5% 的草酸、石炭酸、氨水或稀薄的鹽酸、硫酸、硝酸溶液等。但受到濃硫酸及磷酸的作用時由於發生聚解而溶解。濃硝酸在較高的溫度下可以使硅油氧化，而鹽酸能使硅油上的有機基氯化而粘度增加。乾燥的鹽酸氣體能使硅油的分子鏈裂解降低硅油的粘度。

不同粘度的硅油在有機溶劑中的溶解度也有不同。分子量小的硅油可能溶解於各種溶劑中，而一般的規律是硅油比較易溶在非極性的溶劑，在有極性溶劑中的溶解度就很差。特別是在含有水的溶劑中的溶解度就更差了。

硅油在各種溶劑中的溶解性如下表：

表 7

溶 解 的	部 分 溶 解 的	不 溶 解 的
乙酸戊酯 苯 四氯化碳 氯仿 乙醚 轻油 二氯甲烷 火油 甲苯 甲苯 二甲苯 石油醚	丙酮 丁醇 二氧六环 乙醇 异丙醇 邻位二氯苯 十一醇	环己醇 甲醇 石蜡油 植物性油 水

各种硅油可以自由的互相混合，例如，用高粘度的硅油与低粘度的硅油混合后可以得到中粘度的硅油。硅油和植物性的胡麻油、豆油、籽油完全不能混合，硅油在高粘度的矿物油或石蜡油中难于混合，但可少量溶解。例如，硅油于常温下有 1% 溶解于机械油中，当提高温度到 70°C 时溶解度达 5%。

硅油在石蜡油中的溶解度，常温是 0.1%，而 70°C 时约为 1%。

硅油能混合在粘度较低的挥发油、灯油、石油中，而在分子量为中间程度的流动石蜡油中溶解 10~35%。

作为硅油的溶剂一般最常用的是苯、甲苯、二甲苯以及芳烃与四氯化碳、二氯甲烷等。

空气、氮气、二氧化碳等气体都可以溶解于硅油，在 25°C 下的溶解量如下表所示。

水虽然完全不溶解于硅油，但水蒸气则可以通过硅油的膜层。

各种气体在硅油中的溶解度

表 8

气 体 种 类	在 1 毫升硅油可以溶解的气体毫升数
空 气	0.168~0.190
氮 气	0.163~0.173
二 氧 化 碳 气	1.00

对电的特性上，硅油在較广的週波範圍內 $10^3 \sim 10^8$ 週/秒其介电常数与介电損失角正切值几乎保持不变。以粘度为1000厘泊的硅油为例，其对电的特性如下：

分电常数	$10^3 \sim 10^9$ 週/秒……2.2~2.8
介电損失角正切值	$10^3 \sim 10^8$ 週/秒……0.0006
耐击穿强度	25~35 仟伏/2.5 毫米
固有体积电阻	常温下 10^{14} 欧姆-厘米以上 200°C下 10^{12} 欧姆-厘米以上

硅油在不同温度下介电常数与频率的关系如图 12 所示，由圖中可以看到在較广範圍內的周波数，其介电常数几乎不变的。同样地其介电損失角正切值的关系如图 13 所示。仅在周波数超过 10^8 以后才發現有增加的趋向。一般都在 0.0006 或以下。并且当温度变化后也少有变化。

与一般矿物油比較其介电常数与温度的关系如图 14。在圖 15 中表示了週波数为 50 週/秒时其介电損失角正切值与温度的关系。而电阻与温度的关系由圖 16 表示出来。根据这些圖表中可以了解硅油在介电性能上与一般作为絕緣油使用的矿物油比較具有很大的优越性。

各种不同粘度的硅油的与其介电常数的关系如图 17 所示。

硅油的另一个特点是具有很小的表面張力。所謂表面張力是基于分子間互相牵引而生成的凝集力沿着液面表現出来的一种張力。因此表面張力小的就意味着有較高的表面活性度。

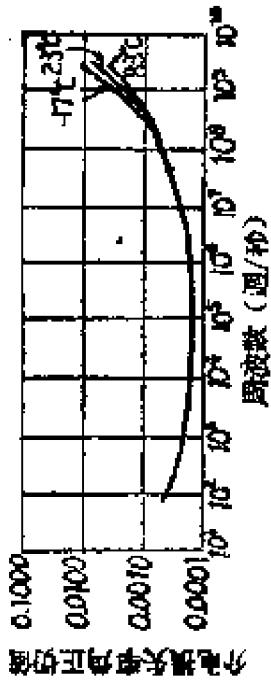


图 13 介电损失角正切值与频率的关系

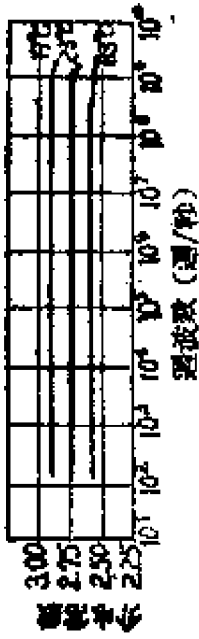


图 12 介电常数与频率的关系

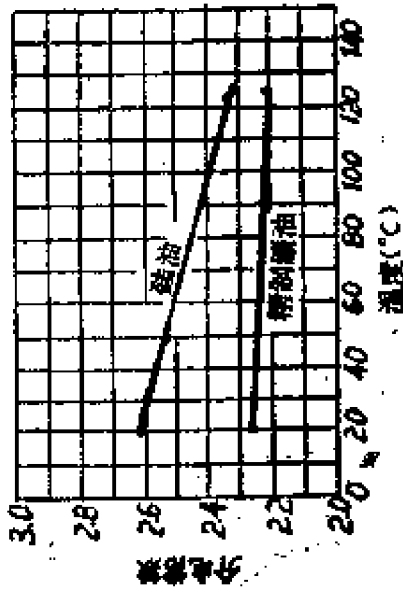


图 14 介电常数与温度的关系

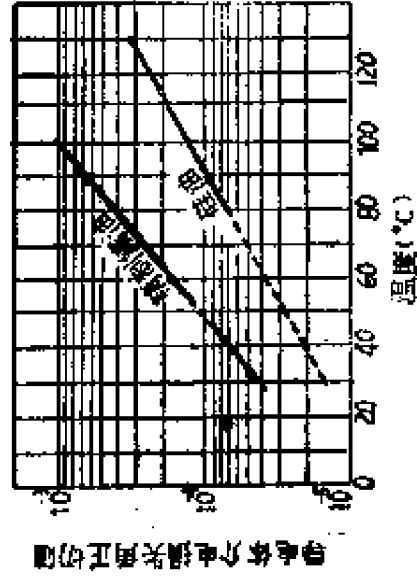


图 15 介电损失角正切值与温度的关系

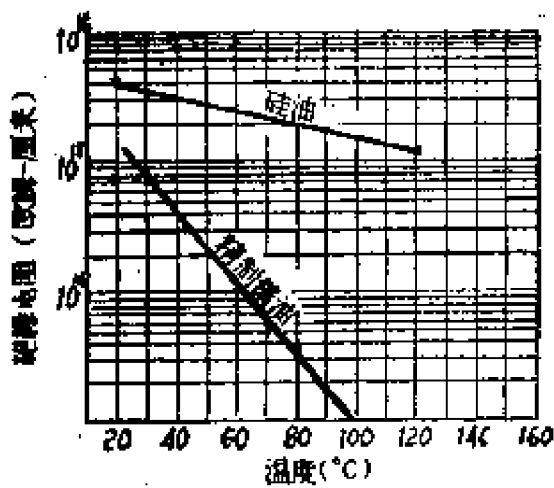


圖 16 电阻与温度的关系

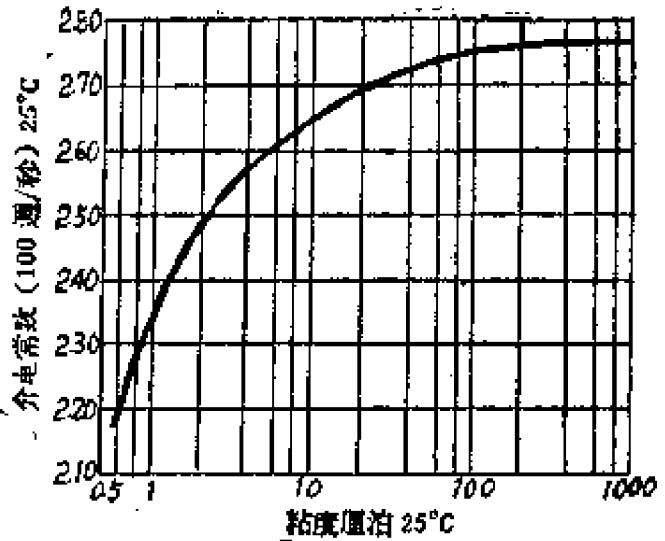


圖 17 硅油的粘度与介电常数的关系

硅油随其粘度不同，表面張力也不一样。粘度大于20厘泊的硅油表面張力大体在20~21达因/厘米之間，粘度愈小則表面張力也就更小，例如粘度为0.65厘泊的硅油表面張力仅为16达因/厘米。

与其他液体比較硅油的表面張力最小，参看下表：

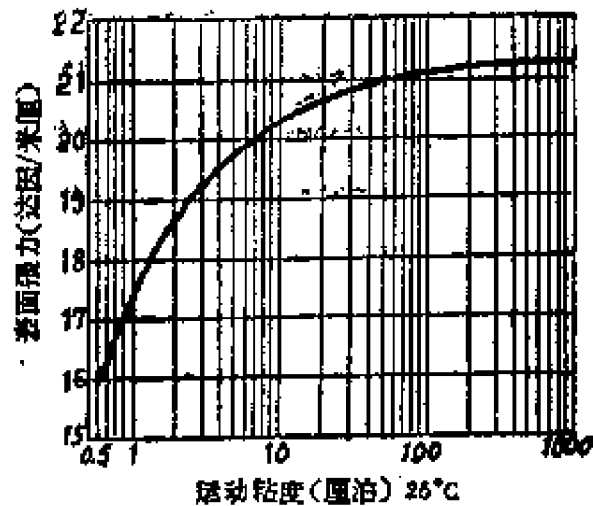


圖 18 硅油的粘度与表面張力的关系

表 9

液体种类	在空气中常温下的表面張力 达因/厘米
砂油(0.65厘泊)	15.9
砂油(20~1000厘泊)	20.5~21.1
苯	28.9
甘油	63.1
矿物油	29.7
水	75.0

由于硅油的表面張力小，因此塗刷在金屬或玻璃表面上后能形成極薄的薄膜。硅油的排水作用以及消除泡沫的作用也与这一性質有关。

硅油的比热較小，約为水的 $\frac{1}{3}$ 。比一般比热最低的有机物还要低。它的热傳导率是隨粘度的增加而增高的。当超过一定粘度范圍后硅油的热傳导率基本上穩定在 0.00038 左右，这一数值比一般醇类要低，仅为水的 $\frac{1}{4}$ 。

硅油能經受得起很大的压力，例如除了粘度小的硅油外，能在4000 公斤/厘米²左右的高压下仍然可以保持液狀。由实验証明这种性能在作为高压液压油使用时十分重要，与一般的石油系油或甘油比較在受压时有好的效果。一般情况下油类在压力下通过狭小的間隙时由于剪断力关系使分子受到破坏而發生粘度減低的現象，但硅油在同样情况下粘度減低的很小，这說明硅油对剪断力有較大的抗力。这种性質是使它作为制动油液压，潤滑油时的重要因素。但必須注意到硅油作为潤滑剂使用时，表現在摩擦面的潤滑性上随材料的不同而有不同的效果。

在光学方面，硅油的折射率随分粘度的增大也表現有增高的趋势。作为衡量硅油的純度測定它的折射率及粘度是很重要的。对可視光綫來說在硅油中可以完全透过，而紫外綫通过硅油中时的透过率就以其波長的逐漸減低而遞減。在波長为 280 毫微米时透过率为 50%。

硅油对波長为 8~14 米之間的紅外綫表現了强烈的吸收帶。因此用硅油处理光学玻璃时要十分注意这些特点。

第三节 硅油的用途

根据以上介紹的特性，我們充分可以推想硅油有那些功用。

例如，利用硅油在較广溫度变化范圍下，其粘度变化系数

小、且具有較大的壓縮率；又可長時間使用而不發生氧化，不對金屬腐蝕等特點，作為防震用油是很適當的。它可以制止機械器具可動部分的振動向其他部分的傳遞。例如用於錄音機的防震以及各種計器儀表、指示器繼電器、定時開關制動材料，或能在溫度變化較激烈情況下使用的精密自動控制等的防震用途上最為合適。其效能與礦物油比較如下。

表 10

制 動 油	機械的制動力(公斤)	
	-40°C	70°C
硅油(30,000厘泊)	95	32
礦物油(高粘度)	32	0.013

利用上述同樣的特點以及耐剪斷力與耐壓縮等性質，硅油可作為油壓機裝置中的液體使用。這時要注意到硅油對一般隔墊有不好的影響，並加強壓力時也應充分考慮到硅油本身對壓縮力的特性。此外在溫度變化激烈的航空機械中的油壓系統以及要求在低溫下能工作的器械系統，硅油都表現了良好的效果。

硅油作為潤滑劑使用是早已被考慮過的，因為硅油對金屬的附着力較差，不可能在滑動或回轉中的金屬面上保持一定的油膜。特別在鋼與鋼之間的潤滑情況更差，在這方面比一般礦物油的性能要低。但對於鋼對鋼以外的金屬以及塑料制品方面作為潤滑油使用還有一定的效果。為了改進硅油作為潤滑油的油性，有的硅油中適當的添加氯化烴等物質。

硅油作為潤滑劑上的效果應當表現在耐嚴寒以及高溫條件下採用一般礦物油所不能勝任的場合。目前採用硅油作潤滑劑的器械有精密計器、儀表、樂器、照像機、顯微鏡、電話交換機、無綫電等等。

純甲基硅油的使用溫度範圍為-45~150°C，而含有少量

苯基的硅油的使用范围为 $-75\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，苯基增多时最高可提高到 250°C 使用。

利用硅油的耐电特性，可以作为绝缘油使用。又以硅油的传热系数较大而被采用作为载热体。如试验室用的高温浴油以及医疗器械的消毒等。

含有苯基的硅油，以其沸点高耐氧化力强作为真空泵油使用，已证明有十分优秀的效果，可以得到 5×10^{-7} 毫米的高真空度，这对于电子管工业方面有很大的实用价值。

(1) 硅油在作为添加剂上的应用

由于添加少量的硅油可以使其他材料的性能得到改进，这就使硅油在这一方面成为有益的物质了。例如，硅油可以添加到油漆中，一般的油漆如加有少量的硅油，可以使漆膜的铺润性得到改进，使得到的漆膜表面光滑、细腻不生斑点。硅油也能使混合在漆中的颜料易于混匀并防止在贮藏中变色以及涂刷后颜料本身发生游离等现象，由于硅油的存在使漆膜带有防水性及耐候性。在油漆中只加10万分之1~10少量的硅油，就能具有上述效果。

金属表面、家具、汽车、漆物表面的打光剂如添加少量的硅油，就有显著的效果。表现在能使表面特别光艳，带有防水性，耐酸性以及有良好的去污能力。

由于硅油对人体生理上完全无害，所以在化粧品中添加少量硅油后可以增加皮肤的排水性，给以光滑细腻的感觉，婴儿涂擦之后可以防止尿淹，湿疹并促进其治愈。对长期接触水的操作者可预先涂擦硅油以防止皮肤裂伤。在各种药用软膏中加添少量的硅油同样得到良好的效果。

(2) 硅油的加工制品

前面谈到的都是关于硅油的直接应用问题。而硅油还可以与其他物质混合或加工后制成各种不同用途的材料。

① 作除泡剂用的硅油

由于硅油的表面張力特性，它有很强的消除泡沫的功用，一般在100万份發泡的液体中加1~5份硅油就可以达到除泡的目的。液体的發泡現象在日常生活中到处可看到，在工業上也曾利用它的有效一面，但大多数情况下是因为發泡現象給操作以及設備利用方面帶來很大的麻煩，因此为了改进操作提高設備利用率而采用除泡剂的方法。

过去作为除泡剂一般使用动物或植物性油而其效果及用量都不如硅油好。硅油不仅在化学上是無極性的，在生理上也毫無害处；因此对發泡現象严重的食品工業方面可以大胆的使用。



圖 19 用1~100万分之一的硅油除泡

硅油作为除泡剂可以应用于下列工業部門；油漆工業；牛奶加工工業；果汁制造工業；糖果加工工業；酸酵工業（醱酵

制造，青霉素制藥，連霉素制藥，酒类的蒸餾)；造紙工業；冶金工業。

作为除泡剂用的硅油，在石油系的潤滑油以及食用油的發泡时可以直接加添使用，而对于水溶液性的發泡，以使用硅油与硅凝膠的混合物較为有效，为提高除泡的效果最好是將硅油做充分分散在液体之中。例如將硅油制成甲苯溶液或制成乳液后使用。用法是將除泡剂事先少量溶解于發泡的液体中或在發泡后临时添加。

② 硅油的加工制品硅脂

作为潤滑油的硅油也可能制成硅脂使用。硅油与其他配合剂混合加工后可以制成脂，为了不損害硅油原有的耐热性，配合剂一般选择能耐高温的物質。例如，矽膠、鯉皂、炭黑等。制选硅脂用粘度較大的硅油，与配合剂互相混合均匀后即形成脂狀或糊狀的混合体。茲举几种硅脂的性能条件如下：

表 14

配合剂的种类	溶 点 (°C)	在 150°C 加热 24 小时后的分 离度(%), 揮發分(%)		使用温度范围
(1) 矽膠	—	1	1.5	—50~200
(2) 鯉皂	200	3	5	—75~150
(3) 鯉皂	200	2	1.5	—40~200
(4) 炭黑	—	4	1	—30~260

应用对象：

- (1) 适用于連續滑动的潤滑；
- (2) 适用于低温潤滑，小型馬达軸承，低温循环軸承；
- (3) 一般用潤滑脂，适于高速、高温(低于 200°C 温度)；
- (4) 适于最高使用温度为 200°C 以上的情况。

硅脂的缺点与硅油同样在鋼对鋼的潤滑性上稍差，从而需要添加增油性的物質。制造耐高温用的硅脂中应含有苯基。硅

脂与最好的矿物性脂比較，其融点高 60°C ，并可在 150°C 下連續使用，即其使用温度也高 50°C 。它的耐寒性到 -40°C 比矿物脂低 10°C 。在高温下長期使用时不硬化、不揮發、不流出等比矿物脂要好，特别是在耐水、耐酸性上显得尤其优異。

此外，用适当高粘度的硅油与矽膠等物質混合后制成的混合糊狀体，具有很好排水性与很好电絕緣性，可以作高周波、高电压机器上的絕緣材料使用。因为这种混合体在低温下不生成裂紋，在高温下也不流动，所以用在航空工業上打火器的絕緣材料，使导体与絕緣物間的空隙以及磁碍子等絕緣物的表面防止湿气凝結并可抑止真空放电，火花放电的發生，达到充分絕緣的效果。

这类硅脂可以有有效的应用于飞机的电綫配綫，郊野使用的發动机，通訊机，雷达等方面的电絕緣材料。

玻璃器、金屬器的磨口部分經塗擦硅脂后可以在高温下，高湿度情况下保持气密不漏。

③ 作为脫模剂的使用

利用硅油对其他物質的不粘接性，可作为防止粘接的材料。如作为工業上加压鑄型时的脫模剂也極有效。特别是硅油的耐热性、化学稳定性以及本身不因碳化而沾污等特点都使这一效果更加提高，因此以硅油作为脫模剂时得到的鑄体表面光滑，且其表面張力小，使硅油的油膜可达到鑄模的任何細微之处，因此可以使模型內部得到極为均勻的油膜而減少廢品率。并且塗敷一次后可以較長期使用而不需經常的清理減少操作手續与時間。

由硅油制造脫膜剂时，有兩种型式一种是溶剂型一种是乳液型，由使用时的温度来选择那一种合适。在这些脫膜剂中硅油的濃度一般是 $0.5\sim 2\%$ 。除硅油外硅树脂的溶液也可以作成脫膜剂。使用脫膜剂的工業部門如下：

(1) 塑料成型工業 (2) 橡膠工業 (3) 鋁、鋅、金屬模型的鑄造工業 (4) 精密鑄造壳模制造工業 (5) 食品工業 (6) 造紙、纖維工業(防止与滾筒粘着) (7) 窯業(磁磚、石膏等的雕型)。

第四節 有机硅橡膠的特性

硅橡膠的生膠为無色透明的軟糖狀物質。其粘度可高达 10 000 000~12 000 000 厘泊。由生膠制造橡膠时还需要加填料、加硫剂、后在滾筒上混煉并以所加填料的种类和用量对生成的橡膠产品性質有影响。加填料的目的是为了增加橡膠的强度和硬度。一般选择能耐高溫性質的物質，同时应考虑到这些填料在物理性能特别是对电性能方面又影响成品的質量，例如不应含有游离酸、鹼等雜質。白炭黑、氧化鈦、氧化鋅、氧化鋁、碳酸鈣、氧化鉄等都可以作这一目的使用。加硫剂一般采用过氧化苯甲醌、*t*-丁基过安息香酸等氧化剂。为了使橡膠着色亦可填加氧化第二鉄、氧化鉻等無机顏料。

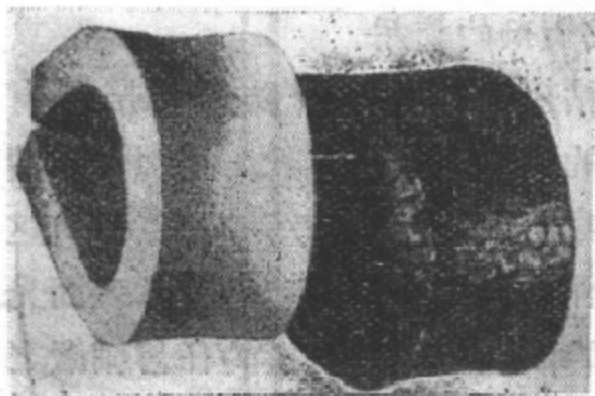


圖 20 硅橡膠的耐热性
在 200 °C 下加热 5 小时后的天然
橡膠(已龟裂)(右)与硅橡膠(左)
的外观比較。

硅橡膠除了具备一般硅有机化合物的通性外，特别应当着重指出的是硅橡膠有很好的耐寒性，并在 $-65 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內可保持其作为彈性体的物理特性及其优良对电性能。虽在常温下作为彈性体的橡膠來說其性能并不比其他橡膠好。但在 250°C 的高溫下仍保持一定的彈性与伸度，在 $-50 \sim -80^{\circ}\text{C}$ 的低溫下仍不丢掉其柔軟性与彈力性的这一点，远非一般天然的或其他合成橡膠所能比拟。

有关硅橡胶的物理机械特性，对温度变化时关系如下圖所示；可作为参考。

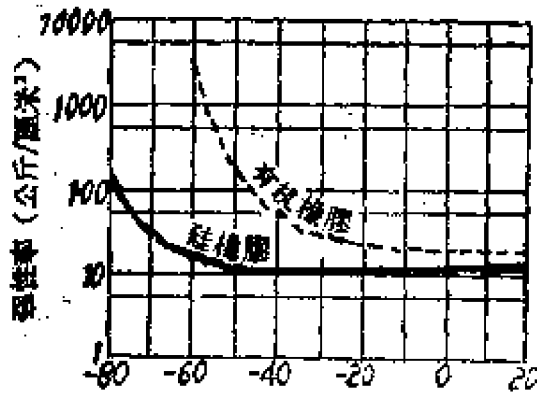


圖 21 弹性与温度的关系

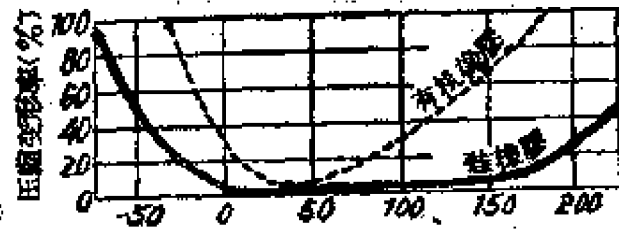


圖 22 压缩变性率与温度的关系

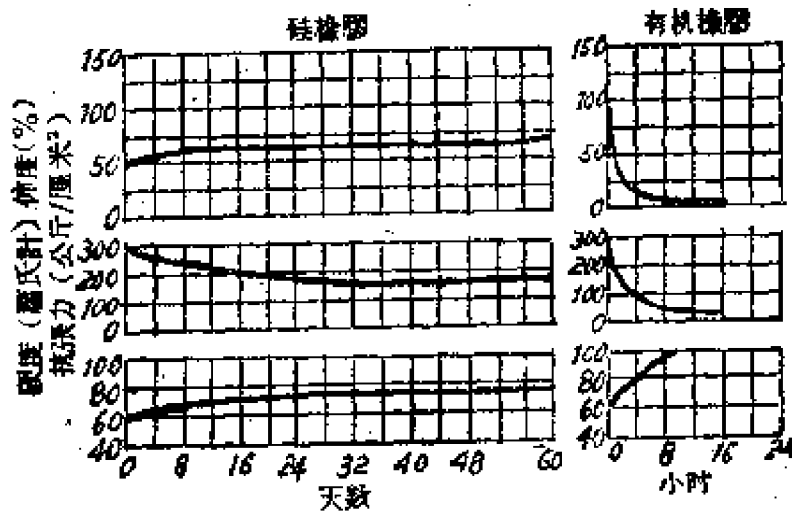


圖 23 硅橡胶与有机橡胶在 200°C 下加热老化試驗

另一方面，硅橡胶的耐水性、耐油性、耐候性以及化学稳定性也比一般有机橡胶好，几乎不被矿物性油、植物性油、醇、稀酸、稀鹼、氯代联苯等所侵蚀，在苯、甲苯、揮發油，四氯化碳等溶剂中虽有某种程度的膨潤現象發生但在除掉溶剂之后，仍能回復原来的状态而無永久性变化發生。

其他弹性体在 80°C 下遇到油类时很快的就开始变质不能繼續使用，而硅橡胶在 200°C 的高温下被油作用后，尽管有膨脹現象發生但并不因此而影响繼續使用。

硅橡胶的机械强度虽受生胶的纯度及所加填料的种类与加工时的条件、加硫时的温度等影响但一般说来比之天然胶及合成橡胶要差，普通情况硅橡胶的抗张强度为40~60公斤/厘米²，硬度范围为30~90（肖氏硬度），伸长度在200~300%范围内。最高不超过400%。在受压变形后的硅橡胶当除去压力时仍可回复原状，并由此而受到的压缩变形率很小。

硅橡胶在作为冲击及振动下的缓冲体具有优良的性能，与其他弹性体比较能够吸收的能量大并且在-25~120°C的温度范围内几乎保持不变。

硅橡胶生胶的固有电阻是 3.6×10^{11} 欧姆-厘米，填加20份的矽胶填料后的电阻可能提高到 1.5×10^{16} 欧姆-厘米，并且由于热处理时的条件不同而影响其电性能。下表即说明在不同热处理条件下制得的硅橡胶的电性能的变化情况。

表 12

热处理条件	固有电阻 [欧姆-厘米]	耐击穿强度 [千伏/毫米]	介电常数 [60週/秒]	介电损失率 [%]60週/秒
仅一次处理	4.3×10^{13}	13.5	3.5	1.20
第二次 150°C 7小时	1.3×10^{14}	14.5	3.5	0.80
第二次 250°C 10小时	2.5×10^{15}	15.5	3.2	0.35
第二次 250°C 24小时	2.7×10^{15}	16.0	3.2	0.35

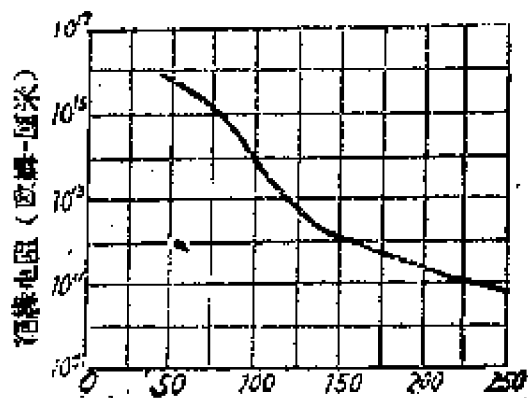


圖 24 硅橡胶的絕緣电阻与温度的关系

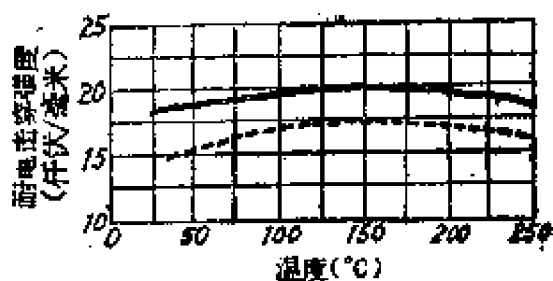


圖 25 硅橡胶的耐击穿强度与温度的关系

硅橡膠对电弧放电以及火花放电的耐力很强，在高压絕緣容易發生火花放电的場合可以安全使用。

由常温到 250°C 温度变化情况下，硅橡膠对电性能的变化如下各圖所示，供参考。

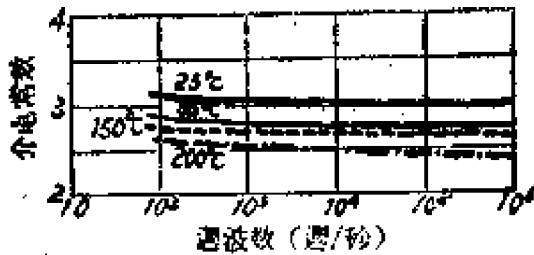


圖 26 硅橡膠的介电常数
与週波数的关系

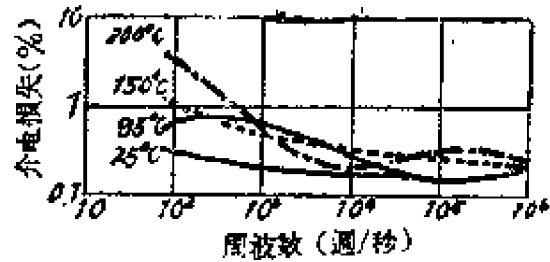


圖 27 硅橡膠的介电損失
与週波数的关系

第五节 有机硅橡膠的应用

如上节所述硅橡膠虽然有好的特性，但在某些情况下和一般橡膠比較仍有不足之处，例如硅橡膠的机械性能較差。因此利用硅橡膠时要充分考虑到如何發揮它的特点才能达到物尽其美，用到好处。在常温下硅橡膠的机械强度仅是天然或合成橡膠的一半，而在高温与低温下的情况就完全兩样。一般橡膠在 200°C 的温度下几乎耐不到几个小时，而硅橡膠却可在同样温度下長期使用。甚至在 -60 至 -75°C 的严寒条件下仍然保持其可撓性与彈性。且在較广的温度变化范圍內，其压缩变形率也很小，加上对电性能、耐油性、耐臭氧性等特点，就使硅橡膠有了独到用途。例如硅橡膠可以作为耐燃耐热的絕緣材料。可以制成各种垫圈、隔膜，使在高低温急剧变化情况下保持气密。并可在空气压力达 1.05 公斤/厘米² 温度为 150°C 的条件下長期使用。

因此噴汽飞机的机动部件——气密垫圈、隔膜、絕緣电綫、防震台、热空气导管、耐高温下油蒸气設備等都可以用硅

橡膠制造。航空机械中的定时繼电器的支体，由硅橡膠制造时不易被灰塵沾污，又可在 -75°C 低温下安全进行工作。用玻璃布增强的硅橡膠导管可以通压力达 8.7 公斤/厘米²，温度在 260° 以上的气体，用在防止飞机机翼結冰加热装置上。

剛出窯爐的热玻璃板，以及热玻璃管的輸送帶亦可用硅橡膠来制造。

利用硅橡膠的各种特性在不同方面的用途簡單述于下表：

表 13

硅橡膠的特点 (主要的)	用 途	使 用 特 点
耐热、耐寒性、耐电、耐水、耐油、耐氧化、耐候性。	小型油压傳导裝置（汽車上使用温度較高） 封閉式电动机端子的絕緣及电子裝置的密閉絕緣	
同上 对人体生理無毒，無害，本身無臭無味。	手术用脈管的制造 医疗器具 醫藥品容器	長時間使用不变質可用蒸氣消毒
耐化学藥品作用性	化学裝置的隔膜与垫圈	在 120°C 下曝露于氫氣，甲烷气体之中可以長時間使用。
不粘着性	汽門垫，隔膜等，旋轉軸密封材料，热滾筒的包复材料（制造粘着性物質的滾压筒）制造輸送热食品的輸送帶。	可在 200°C 下操作不粘着，無味無臭、并耐动植物油类。
耐候，耐臭氧	汽車点火裝置上， 室外照明灯，探照灯上的密閉隔垫。 电动机出口綫包复用。	耐热，耐水，耐油，耐火花放电

續表

硅橡膠的特点 (主要的)	用 途	使 用 特 点
壓縮变形率小，耐压性的范围振動数对能量的吸收能力大	防振材料如，飞机冷却部支持体緩衝用。 扩音器，傳声器的防振材料。	-45~120°C 范围内有良好的性能。

第六节 有机硅树脂与塑料的特性及其应用

固体硅有机化合物的性质基本上决定于有机基 R 与硅元素的比值以及所含有有机基的种类和不同有机基的配合比。例如，各种硅树脂的性状如下：

(1) 甲基系硅树脂

CH_3 : Si 为 1.2 以下者，可于常温下硬化，生成的树脂为玻璃状物质。縮聚合反应在一定温度下进行，经过粘稠状态后成为透明的树脂。

CH_2 : Si 为 1.3~1.6 者，在室温下即可縮合生成無色透明油状液体，加温到 100°C 时，其粘度逐渐上昇，揮發物逐渐减少，加热到 150~200°C 时，于 2~3 小时后逐渐变成無色透明的角質状树脂，生成的树脂有可挠性而且耐久。

CH : Si 比值为 1.6~1.9 时反应物于縮合时揮發性很大，在 200°C 下加热数週以后生成柔軟的膠状物。甲基系最好的組成是 $\text{R}: \text{S} = 1.3 \sim 1.6$ 。

(2) 乙基系硅树脂

C_2H_5 : Si 比值为 0.5 以下者，生成的产物是硬脆的固体，容易龟裂，比值为 1.0 时生成的树脂有粘着性与柔軟性可以作为塗料的原料。

C_2H_5 : Si 比值为 1.5~2.0 时，如欲制得固体物质相当困

难。

C_2H_5 : Si 比值为 2.0 的水解缩合产物为液体，不能成为弹性体。乙基硅树脂的最适当组成是 C_2H_5 : Si = 0.5~1.5

带有苯基的树脂比甲基的树脂具有更好的可挠性与耐热性，硬化时亦很少发生龟裂。

总之一般甲基树脂的耐热性，耐氧化性比较优越，在空气中加热 $200^{\circ}C$ 一年后几乎没有发生变化，而有机基愈大含炭量愈多的愈接近有机物质因此其耐热性就愈比较差，相反的柔软性及可挠性方面有所增高。而芳基树脂以其环状结构特性在高温下具有柔软性并不脆裂。

硅树脂在外观上是淡黄色到茶色的，具有代表性的物理特性如下表所示：

比重	1.26
折射率 [$25^{\circ}C$]	1.47~1.49
线膨胀系数 ($0\sim 100^{\circ}C$)	1.5×10^{-5}
吸湿率 [%]	0.05~0.20
介电常数	2.8~2.9
介电损失 [%]	0.15~0.4
电击穿强度 [千伏/毫米]	20

硅树脂有很好的耐水性，耐油性及化学稳定性。例如完全聚合了的硅树脂对各种溶剂与化学药品作用的耐性举下表作为参考。

表 14

試 剂 种 类	耐 性	試 制 种 类	耐 性
醋酸	好	硝酸 [10%]	好
濃醋酸	不好	食鹽水 [20%]	好好
丙酮	不好	火碱 10%	好好
氨水	不好	硫酸 30%	好好
四氯化碳	不好	硫酸	好好
氯气	好	硬脂酸	好好
汽油	不好	碳氢化合物	不好
鹽酸 [3%]	好	醇	好好
濃鹽酸	不太好	水	好好
礦物油	好	石炭酸	好

(3) 混合基硅树脂塗料

目前实际上用途比較多的是甲基树脂和甲基苯混合基树脂，而这种甲基苯基的树脂也由于甲基比苯基的比值不同产品的性質也不相同。其中以 $\text{CH}_3:\text{C}_6\text{H}_5=2$ 的树脂具有更高的耐热性。

硅树脂也可以与其他种类的树脂共聚以互相提高与改进。一般称为硅有机改性（变性）树脂，例如用醇酸树脂、环氧树脂等都可以改进硅树脂的粘附力与机械性能，但相应的要降低硅树脂原有的耐热性。

除了塑料制品外，硅树脂一般不制成树脂狀的最后产物，而多用中間聚合物制成溶液的漆制品。这类硅树脂漆的主要用途如下：

电絕緣漆、保护用塗料、脫模剂和粘接剂等。

作为絕緣塗料的漆的种类很多，例如有

(一) 綫圈浸漆 (二) 粘接漆 (三) 漆布漆 (四) 層压材料用漆 (五) 成型用树脂 (六) 漆包綫用漆等等。

各以其用途对象不同分别选择不同种类的品种。一般各种漆中的固体含量虽有差异但大体上为 50~60%。溶剂多使用甲苯、二甲苯等。各种漆都按其具体使用操作时的干燥温度及干燥时间等条件的要求制成。例如綫包浸漆就考虑到所用漆的浓度要較稀，以便于吸收。浸漆的使用方法大致如下：

准备处理的綫圈，綫包在浸漆前先于 100~110°C 进行干燥以除去所含水份及揮發性物質，然后在冷到 50°C 左右进行浸漆，到不發生汽泡为止取出，处理后悬挂数小时进行風干。

風干后的处理品先于 100°C 下加热使溶剂蒸發除去并使初期聚合，最后在 200~250°C 下加热数小时以完成最后聚合，前后共需加热 10~15 小时。

作为粘接用的漆主要用于制造構成 II 級絕緣的云母、石棉、玻璃布的粘接用，比之浸漆干燥速度要求較快，而形成的皮膜应富于可撓性与粘接力。

作为漆布用的漆，主要用于浸刷或塗裝玻璃纖維布制成漆布，其要求的干燥温度与处理时的時間大体上与浸漆情况相同，皮膜要耐热并且要有較高的热彈性。

作为粘接玻璃布，云母片制造層压板的漆要求耐热性、粘接力与一定的机械强度。其制造过程大体如下。

將玻璃布浸漬于漆中，提出后在 100°C 左右的温度下蒸除溶剂，制成浸过漆的胚布。然后按要求厚度，將数張層疊在一起，开始在 170°C 逐渐升温到 200°C 的温度下以 20~70 公斤/厘米²的压力加压成型，取出放在加热爐中由 100°C 逐渐升温到 250°C 使完全熟化聚合。

这些不同的塗料的应用性能如下列圖表所示，可作为参考。

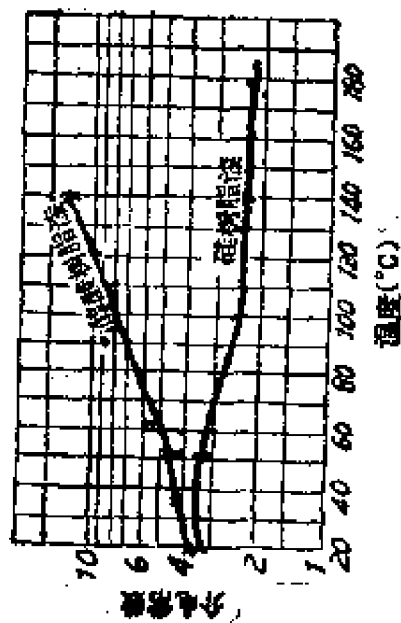


圖 29 硅树脂漆的介电常数与温度的关系

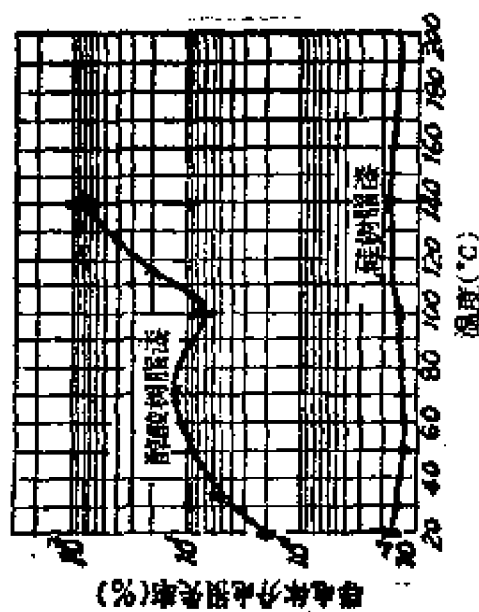


圖 30 硅树脂漆的导电介电损耗率与温度的关系。

AC-60 週/秒, 1000 伏

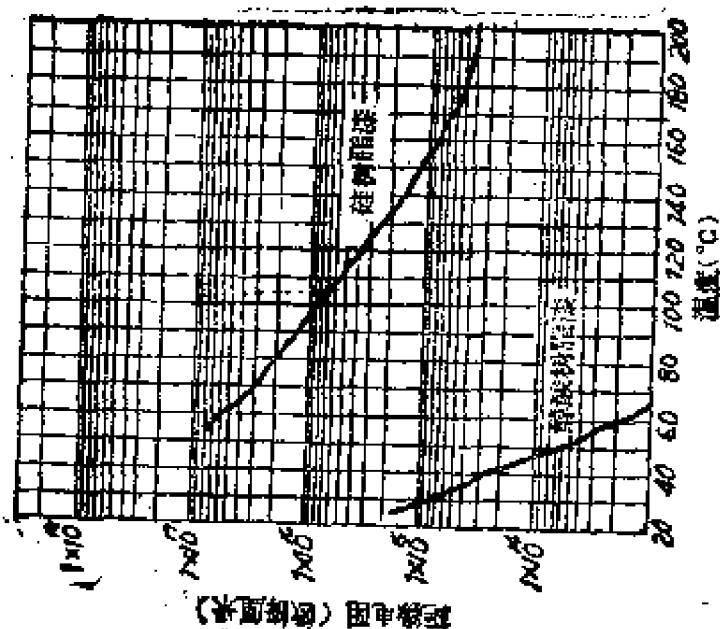


圖 28 硅树脂漆的絕緣电阻与温度的关系

作絕緣用有机硅漆不同品种的特性比較

表 15

試驗項目		綫包浸漆	漆布漆	粘接剂漆
比重 25°C		1.0±0.04	1.0±0.04	1.0±0.04
粘度 25°C(CP)		70~150	50~150	50~150
不揮發分(%)		50±2	50±2	50±2
粘附厚度情况 中央		>0.04	>0.03	>0.03
(毫米) 下部		不大于0.04×1.3	不大于0.03×1.3	不大于0.03×1.3
干燥性	硬化干燥时间(小时)	常温	—	<24
		150°C	—	<3
	完全硬化(小时)	200°C	<5	—
体积电阻 (欧姆·厘米)	常态	1×10 ¹⁶ 以上	1×10 ¹⁶ 以上	1×10 ¹⁶ 以上
	浸水24小时后	1×10 ¹⁶ 以上	1×10 ¹⁵ 以上	1×10 ¹⁶ 以上
击穿强度 伏/0.1毫米	常态	8000	8000	7500
	浸水24小时	7500	7500	7000
耐热性、250°C时龟裂發生的时间		>500	>500	—
热弹性、耐弯曲性 5mm 徑試驗		合格	合格	—

有机硅玻璃纖維層压板的特性

表 16

比 重	約 1.7
吸水量(24小时浸水后)	<0.5%
抗折力(与層平行)	15~20公斤/毫米 ²
抗張力	14~18公斤/毫米 ²
抗压力(与層垂直)	30~40公斤/毫米 ²
冲击强度(与層垂直)	100公斤·厘米/厘米 ²
劈开值	>400公斤
电击穿强度(50週/秒常态下)	10~15仟伏/毫米

續表

比 重	約 1.7
体积电阻 (常态下)	10^{12} 欧姆·厘米以上
介电常数 (50週/秒常态)	3.0~5.5
介电损失 (50週/秒常态)	1%以下
耐电弧性	250秒
耐酸性	大
耐 碱	中
試片条 { 厚度 0.2~1 毫米	大小 470 毫米×470 毫米
{ 厚度 1~25 毫米	大小 900 毫米×900 毫米
冲击强度 (与層垂直)	100 公斤·厘米/厘米 ²

(4) 成型用硅树脂

成型用硅树脂，是用以制造各种不同复杂型狀的絕緣零件的，一般是硅树脂与玻璃纖維，云母粉等無机填料的混合物。經加热加压后制成各种型体。这种硅树脂基本上与制層压板者相同但要求有比較好的流动性。

成型的方法，將混合好的硅树脂粉在温度 $150\sim 175^{\circ}\text{C}$ 加压 $30\sim 70$ 公斤/厘米² 經過 $15\sim 30$ 分鐘后成型。取出后放在加热爐中由 90°C 逐漸升温到 250°C ，加热达 72 小时。这种成型品可在 200°C 下長期使用，并在高温下不失去原有的絕緣电阻。还有一种泡沫狀成型物可作为耐热性較高的隔热材料使用。茲举这类成型材料的特性如下表：

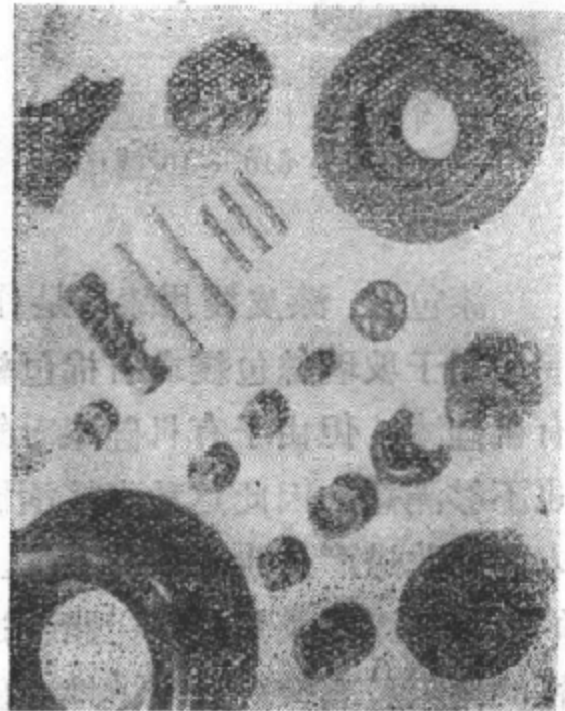


圖 31. 硅塑料压鑄成型的各种电絕緣零件

表 17

	性 能	值
物 理 性 能	比 重	1.6~
	抗張力	280~420公斤/厘米 ²
	抗折力 { 20°C 150°C	560~700公斤/厘米 ² 350~420公斤/厘米 ²
	冲击强度 { 25°C 150°C	16公斤·厘米/厘米 ² 11公斤·厘米/厘米 ²
	吸水度 (24小时后)	0.2%
	收縮率 { 加压后 熟成后	0.1% 0.1%
	耐热性	連續加热 250°C 最 高 300°C
	机械加工性	良 好
	热膨脹率	1.131×10^{-4}
	电 性 能	电击穿强度(60週/秒, 1/8吋厚)
体积电阻		1×10^{11} 欧姆·厘米
表面电阻		1×10^{12} 欧姆·厘米
耐电弧性		200~300秒
介电常数 (10 ² ~10 ⁸ 週/秒)		3.9~3.7
介电损失 (10 ² ~10 ⁸ 週/秒)		0.46~0.37%

漆包綫、漆皮綫用漆，是作为塗刷 H 級絕緣綫圈用的漆。一般用于玻璃絲包綫或石棉包綫上。最近也有直接塗于銅綫的有机硅漆，但由于有机硅漆对銅直接的沾附力不好，机械强度也不够滿意，因此这种直接塗刷用有机硅漆仍待改进。最近这方面的改进产品也出售在市場上，其内容有如用醇酸树脂改进的有机硅漆以及用环氧树脂改进的漆等。例如經用醇酸树脂改性的漆膜就有較好的可撓性、硬度、附着力等。具体特性可參看下表：

改性的有机硅漆的性能

表 18

试 驗 項 目		有机硅醇酸树脂漆
比重 25°C		1.0±0.04
粘度 25°C(C,P)		100~200
固体含量(不挥发分%)		50±2
酸价(毫克)		10以下
附着时的厚度(毫米)	中 央	0.04以上
	下 部	为中央的 130% 以内
硬化干燥时间		150°C 5 小时以内
内部干燥性		150°C 3 小时
加热软化性		150°C 3 小时
固有电阻 (欧姆·厘米)	常 态	1×10 ¹⁵ 以上
	(浸水24小时)	1×10 ¹⁴ 以上
耐电击穿强度, (伏/0.1毫米)	常 态	7500
	(浸水24小时)	7000
耐热弯曲性 150°C 3 毫米径		48小时
*皮膜厚度减量 200°C×24小时		20%以内

* 使用金属试片在温度 150°C 经 2 小时及 24 小时处理者。

(5) 硅树脂的保护涂料

有机硅树脂作为保护涂料也有一定的用途。利用有机硅化合物的耐候性、耐热性、耐化学作用性等可以制成在高温下使用以及在含酸气体环境中使用的各种机械设备的保护用涂料。

以苯基硅树脂为主体配合铝粉或锌粉制成的涂料(树脂含量 30~50%)可作为加热爐、电爐、鍋爐、煙筒煙道等高温下操作设备的耐热保护涂料。亦可作为汽车、飞机的排气管和喷气口外部的耐热涂料。其耐热温度达 500°C 以上。

作为保护涂料时为了提高有机硅本身对各种表面的沾附力

以及改善皮膜的可撓性与縮短干燥時間，減少热軟化性可以采用改性的树脂为原料。

有机硅磁漆对鋁、鎂、有很好的附着力，对錫和鋼的附着力亦好。如鋼板先經磷化处理后再塗刷其效果就更大。需塗刷保护膜的表面，必要清潔沒有油脂等污物黏附，可用适当的溶剂或酸进行净化处理，否則会影响皮膜的附着力。事实証明塗刷的方法不如噴漆的方法，可以得到更好的耐热性皮膜。

作为脫模用的有机硅树脂塗料，以使用目的不同稍有差別，一般用 15% 濃度的树脂溶液。使用时在鑄模內預先噴刷后，于溫度 250°C 下烘烤使之成膜。这种漆膜具有長期的脫模作用。在食品工業中如烤面包、餅干时用这种脫膜方法，每塗刷一次后可使用 100~500 次。

最近在这一方面的应用愈来愈广，特别是作为壳模使用酚醛砂型的制造上用有机硅树脂膜脫模成为重要用途之一。

塑料成品加工中，如环氧树脂、聚苯乙烯树脂等压注成型时有机硅树脂的脫模剂非常有效。

硅树脂亦可用作为排水剂方面使用，这一問題將于下面專題討論在此省略。

* * *

第五章 硅有机化合物作为絕緣材料 方面的应用

第一节 硅有机絕緣材料的內容

硅有机化合物的优良的耐热、耐电、耐水兼备的性質，使其作为絕緣材料有了突出的表現。也正因为硅有机絕緣材料的出現，使电器工業發生了革命性的躍進，产生了所謂 H 級絕緣的新的絕緣等級。

例如，一般电动机的捲繞以及其他导电部分的絕緣材料与过去不同，过去曾分为O級、A級、B級、C級四个等級。这种分类方法是某些国家为了划分电机的标准規格以及規定不同等級的使用温度的限制而提出的。由于硅有机絕緣材料的出現，使在B級与C級之間有必要增加一个新的等級，这就是所謂H級絕緣的来源。

各种等級的絕緣材料所允許使用的最高温度如下表所示：

表 19

絕緣种类	O級	A級	B級	H級	C級
最高允許使用温度	90°C	105°C	130°C	180°C	無限制

H級絕緣的內容，是用云母、石棉、玻璃纖維以及类似的無机材料为填料，以硅树脂或同等性質的物質作为粘接剂而構成的。也包括单独使用硅树脂或硅橡膠或同等性質的材料在內。一般为了結構上的目的在H級絕緣中也含有少量的A級絕緣材料，虽对电、机械性質上稍有影响而不大者也列为H級絕緣。

实际上有机硅絕緣材料的允許使用温度可提高到200°C(長期使用)，特别是近年来硅有机絕緣材料已經有了进一步的改进与提高。

由于，新的合成树脂不断出現，可以作为絕緣材料的物質也不断增加，因此过去所划分的等級与实际情况也有差異。有必要重新規定等級，例如1955年国际电气协会通过的絕緣等級分类如下，將已有的等級中追加了E級与F級，这是根据目前使用的絕緣材料，以其化学組成与实用經驗按其耐热性加以分类的；

在这新的規定中，H級絕緣材料与过去相同，要求使用純粹的硅树脂为粘接剂。而E級絕緣包括变性的硅树脂以及耐

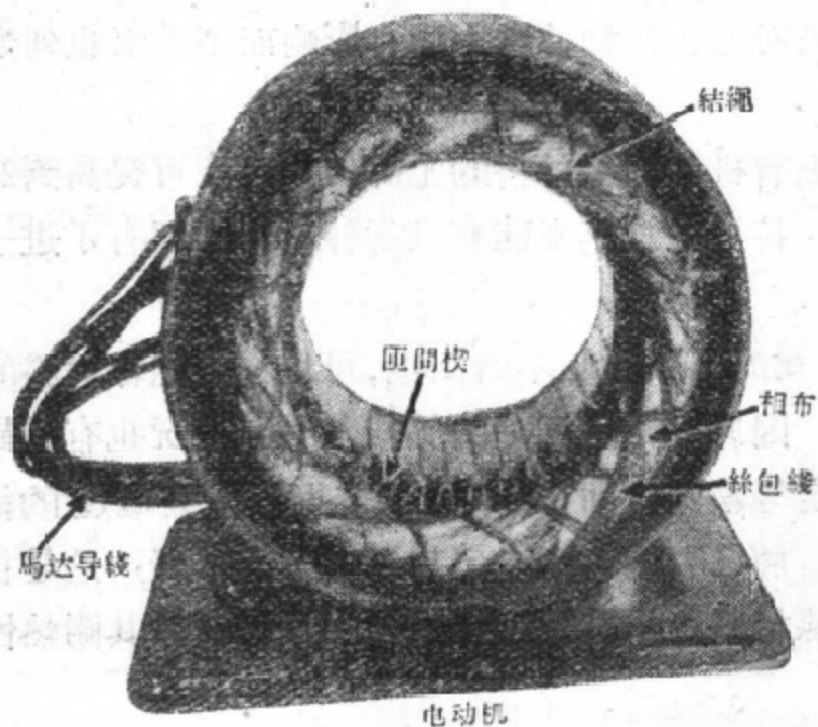
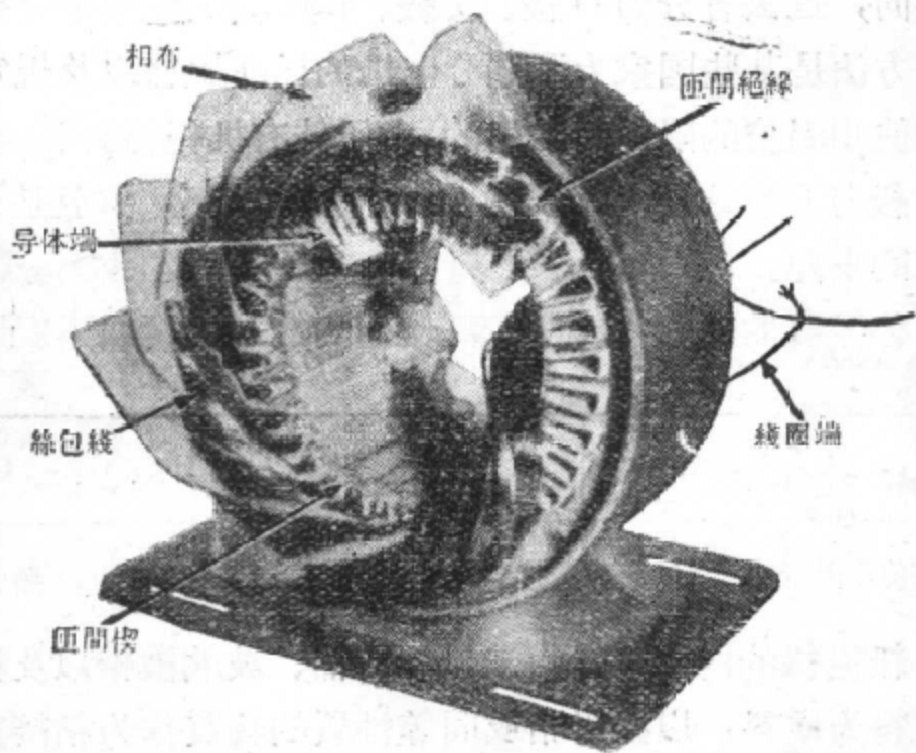


圖 32 H 級絕緣材料的制品

表 20

絕緣种类	Y 級	A 級	E 級	B 級	F 級	H 級	C 級
最高允許使用溫度	90°C	105°C	120°C	130°C	155°C	180°C	180°C 以上

熱性較高的有機樹脂漆。能耐最高使用溫度的材料對電機的設計、製造是很方便的，但很難肯定究竟這一最高使用溫度是否合理，因為同一種材料它的耐熱性還有差別，況其他性能也各有得失，必要的是要按具體情況選擇適當材料才能發揮每種材料的潛在能力。

第二節 硅有機絕緣材料及其使用壽命

按最高允許使用溫度來看，H 級與 B 級相差 50°C。如果考慮到絕緣物的熱穩定度以及使用各種絕緣材料對電工機械的壽命就有非常重要的意義。

根據一般說法，絕緣材料的壽命與使用溫度之間有如下的關係。設使用年數為 y ，則 $\log_e y$ 與使用溫度（絕對溫度）的逆數之間成直線關係。如以過去很多的實驗結果來觀察，用對數圖表去表示。則 A 級，B 級，H 級絕緣材料的使用壽命與溫度的關係時，可以用圖 33 作為說明。

圖中說明了 A 級與 B 級絕緣材料，如連續使用溫度分別為 105°C 與 130°C 時其壽命各為七八年左右，恰與 H 級在 220°C 溫度下連續使用的壽命

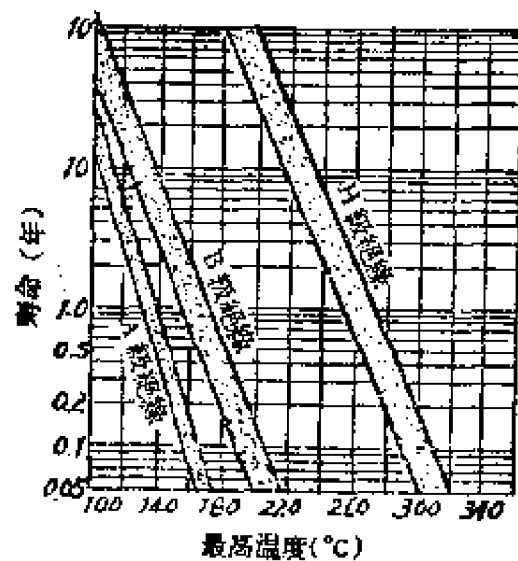


圖 33 各種絕緣材料的使用溫度與其壽命的關係。

相同。

由圖也可以看出，在提高絕緣材料的使用溫度后，其壽命是急劇下降的。例如我們將 B 級絕緣材料在超過它的允許使用溫度即在 160°C 下使用時，其使用壽命由原來的 7~8 年減少到幾乎 8 個月左右。相反地，本來可以在 220°C 下長期使用的 H 級絕緣，如在 160°C 溫度下使用，則其壽命就可能由原來的 7~8 年延長到幾十年。

根據以上情況，就有了這種可能，過去由 A 級或 B 級絕緣材料制造的電機，現改用 H 級絕緣材料來制造，則這種電機的電容量就能增加並能在過負荷下進行工作。如用 H 級絕緣材料來設計電動機，就可減少電機的設計尺寸，縮小制品的體積。

將使用 H 級和 B 級絕緣材料制成的電機，于一定的溫度下，開動一定的時間，然後使冷卻到常溫，再將繞圈在 100% 濕度的空氣中放置 24 小時，並測定其電阻。如此反復以至電動機不能使用，即表明在濕潤的情況下電動機的絕緣電阻已顯著降低。並將試驗開動的時間作為這一試驗溫度的最短壽命，其結果如下表所示：

表 21

絕緣種類	實驗時的最高溫度($^{\circ}\text{C}$)	試驗溫度下的最短壽命(小時)	相當于 180°C 下使用時的壽命(年)
H	320	500	188
H	310	1000	208
H	290	950	68.5
H	250	10750	74.2
B	285	20	1.02
B	210	200	0.3

由上表數據中充分可以看出，以硅樹脂絕緣材料制的電動機，雖于較高的溫度下使用，其壽命也很長。

再如，以使用的絕緣材料不同，制得的變壓器，其體積大

小的变化与重量減輕率如下表:

表 22

变压器 容量	重量 (公斤)			重量減少 率%		容 积			容积減少率%		
	材料A級	B級	硅树脂	A級	B級	A級	B級	硅树脂	A級	B級	
5	鋼	41.4	31.5	21.6	43	31.4	2200	1020	862	61	15.5
5	鐵	—	—	18.9	54.5	40	—	—	862	61	15.5
25	鋼	139	132.75	139	42	17	5162	5750	3600	30	37.0
25	鐵	—	—	96.75	49	28	5162	5750	3600	30	37.0

以硅树脂絕緣材料制的变压器与最好的有机絕緣材料制的变压器比較，前者比后者的耐过負荷程度要高 20%，且变压器本身的重量亦可減少 33%。

已有的試驗結果証明，用硅树脂制造的干式变压器在 200°C 下連續使用 500 小时以上并未發現任何故障。

同样，例如用一般有机絕緣材料制的 A 級容量为 7.5 馬力的电动机，如改用硅树脂 H 級絕緣設計时制成的电机尺寸，可以縮小相当于 A 級絕緣容量为兩馬力的电动机。閉式用風扇冷

表 23

	制造价格以 7.5 馬力 A 級电动机制造成本为 100%	
	A 級	H 級
机座和轉子 (矽鋼片) (軸承除外)	47	26
軸承	4	4
矽鋼片	21	13
絕緣材料	4	7
导綫	10	10
繞組制造工費	14	20
每台电动机成本	100	80

表 24

編 号	1		2		3	
轉 数	3000		3000		1500	
运转(V)伏特	3000	3000	380	380	380	380
絕 緣 等 級	A	H	B	H	H	H
馬力(kw)	110	180	30	42	110	140
馬达重量(kg)	1550	1550	350	350	1325	1325
kg/kw	14.1	8.6	11.7	8.3	12	9.4
馬克/kw	174	124	91.5	86.5	95	90
Auslegung- Sart		3		2		3

却的 7.5 馬力的电动机也可以制成相当于容量为 2 馬力大小的外形尺寸。

因此使用硅有机絕緣材料于电动机或發电机上时，可以降低造价，例如同为 7.5 馬力的电动机由于使 A 級与 H 級的絕緣材料不同，用 H 級的成本可以降低 20%，具体分析如表 23。

由表中可以看出，虽然使用的絕緣材料的价值 H 級比 A 級要高，但总的說来成本仍然降低很多。在大型电机設備上，用 H 級絕緣材料的重量变化以及相当于每仟瓦的單位重量与每仟瓦的制造成本，根据民主德国最近發表的資料，可参考表 24。

第三节 使用硅有机化合物作为絕緣材料的 电工制品的特性

已如前述，硅有机化合物可以制成油、橡膠、树脂各种形态的物質。如將这些材料巧妙加以配合組織就可以構成各种各样的电工器械的絕緣材料。

由有机硅絕緣材料構成的电工設備的特点，是可以在 200°C 高溫下長期使用，如時間短就能耐更高的使用溫度。不僅在高

(續表24)

4			5		6		7		
1500			1000		1000		1000		
380	380	380	380	3000	380	380	380	380	380
E	H	H	B	H	E	H	E	H	H
30	40	42	135	150	22	30	38	45	45
350	350	350	1675	1580	550	350	485	485	485
11.7	8.7	83	12.4	11.1	15.9	11.7	12.8	10.8	10.8
102	99.5	95	118	118	138	132	130	139	139
	2	3		3		3		1	2

温且在严寒的低温下几乎不影响它的电絕緣性能，特别是温度急剧变化的条件下也是如此。有机硅絕緣材料的耐水性很高能使这些设备在 100% 湿度中甚至有水沫飞溅的环境下照常使用，同时它的化学稳定性很好。特别应当指出的这种絕緣材料有很高的耐电弧和火花放电的作用，并以其本身的难燃性而没有引火或爆炸的危险。即使被火焰燒失后，其残余物也是带有絕緣能力的二氧化硅。

由于以上的特性，目前很多的电工器材都采用有机硅化合物作絕緣材料。例如已被广泛的应用制造各种型式以及容量大小不同的变压器、发电机、电动机等。为了改善一般 A 級及 B 級的絕緣耐热性与耐水性，也多方面采用了有机硅化合物。

(1) 硅有机絕緣材料用于靜置的电工器材方面

靜置的电工器材中，变压器是具有代表性的。絕大多數的变压器特别是作为电力上使用的变压器多是以矿物油作为絕緣与冷却兼用的所謂湿式結構。如果不用油而改为干式結構，用一般絕緣材料就得設計成体积很大，在經濟上不合算用起来也不方便。实际上就很难采用干式。但由于有机硅的出現，就使

大型变压器有了采用干式結構制造的可能。

目前采用耐高温的有机硅絕緣材料来制造干式变压器已極為普遍，已經制成的实用产品的电容器已有下列各种；單相的容量3000仟伏容、电压20仟伏、30仟伏或更大的干式变压器。

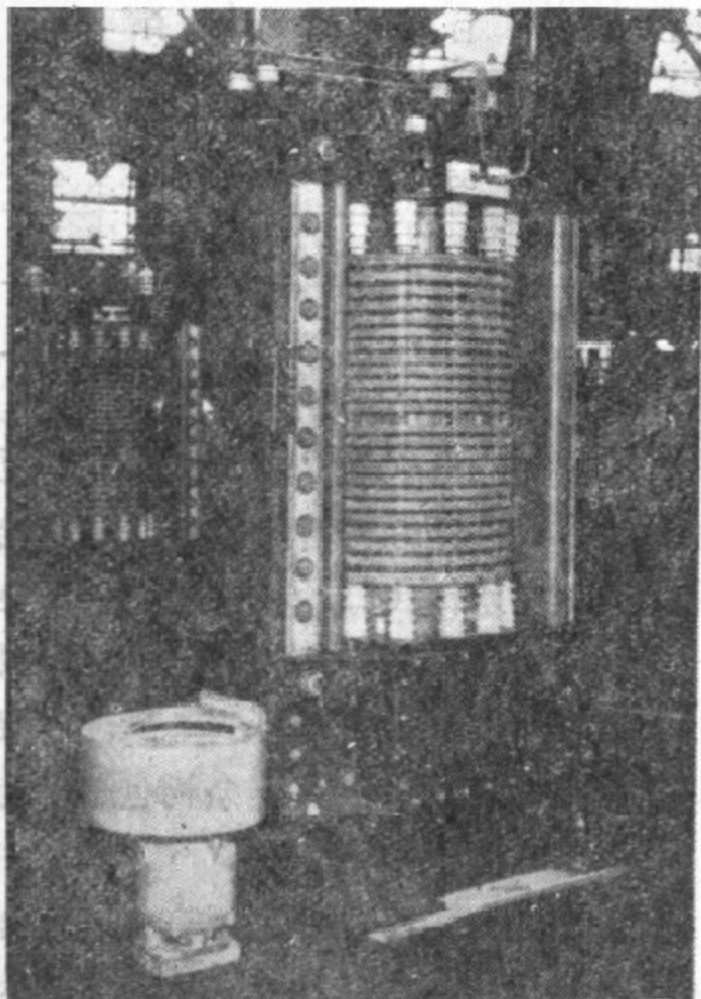


圖 34 有机硅絕緣材料制的干式变压器

以有机硅絕緣材料制的变压器的具体結構及制造过程如下：

变压器的綫圈捲綫全部使用玻璃絲或石棉絲包綫，并塗以有机硅絕緣漆。如在高压下使用的綫圈，其絕緣材料可用有机硅絕緣漆粘接的云母玻璃布条包覆。低压变压器可用玻璃漆布或石棉紙来作为絕緣隔層。

用以支持綫圈用的絕緣圓筒体，可由玻璃布以有机硅漆粘接制成。綫圈彼此間的隔垫

用硅有机玻璃布層压板，如在高压使用可用陶磁制品。

装备完畢的变压器可于有机硅漆中进行浸漆处理，再按一定的方法进行热处理后制成。

与变压器的連接綫可用有机硅云母条或有机硅玻璃布捲包。

H 級絕緣变压器的鉄心材料与一般的相同，但作为成層絕緣，应当使用無机質材料。它与用油的变压器不同，不需要鉄

板來制槽，可以用比較簡單的鉄絲網或打孔板來製造。冷卻方式即依靠其自然對流或以附加風扇的方法。

製造干式變壓器時，其鉄心的重量雖不減少，但不需要油槽，高度可以降低。因此總重就減少了很多，並在裝置本身所佔的面積空間也相應有所減少。

除了變壓器外，有機硅絕緣亦可利用于干式的誘導式電壓調壓器和蓄電器等製造上。

(2) 硅有機絕緣材料用于轉動的電工機械方面

已如前述，絕緣有機硅材料可有效的用于發電機與電動機等轉動的電工機械製造方面。

例如，電車用的電動機或起重用的電動機，為滿足它們能夠縮小體積、減輕重量並在惡劣條件下使用的目的、對能耐較大的過負荷容量等條件的要求，採用 H 級絕緣是非常必要的。實際上在這些用途上使用的電動機已大量的採用有機硅絕緣材料。例如，電動機車、內燃機車用發電機，煉鉄廠或化學工場用的各種電動機與發動機的絕緣，在礦山坑道中、飛機或船舶上使用的電動機以及控制電爐用的電動機等的絕緣材料均可用有機硅。

這些電動機由于採用了 H 級絕緣後，其體積重量的減低程度比製造變壓器的情況更為有利。特別是要求在較短時間內耐高負荷電壓上比一般絕緣材料要好得多。如電動機車上採用 H 級絕緣後的使用溫度可達 170°C ，在重量上比一般絕緣方式要減少 30%。

用有機硅絕緣的電動機的結構大致如下：轉動的電機轉子的絕緣要求在較深的溝內保持充分的絕緣能力以及有一定的機械強度與耐震能力。繞圈捲綫用玻璃纖維石棉或云母玻璃布包纏。束緊繞圈的綫頭使用玻璃絲，纏好繞圈的溝內可插入用玻璃布制的有機硅壓板。如果是直流電動機整流子的絕緣應使

用有机硅云母体，以保证能在高温下运转。装配好的电机应在有机硅漆中浸渍再进行干燥处理。

转动的电机用H级绝缘时，在焊接接口处容易发生问题，因为一般焊接用金属的熔点不高于 200°C 。而有机硅漆的热处理多半高于 200°C ，这就容易使焊接接口减弱。因此，焊接时应考虑使用耐热的金属。

另外，是润滑油的问题，在H级绝缘的电动机的轴承中，如使用硅油则对高速运转容量大的电动机来说是不合适的并且价钱也比较贵。在设计时，要考虑到不应使轴承在进行操作时受热太高，那么利用矿物油作为润滑剂也就可能了。

使用H级绝缘时，在完全封闭式的直流机中的碳刷子的磨损较大。

(3) 硅有机绝缘材料的特殊应用

根据试验证明，硅有机化合物在原子核辐射的作用下，没有发现性能的显著变化。一般有机高分子化合物在同样情况下，就使聚合物分子间的横键数目增加而脆化，而硅有机树脂这种倾向表现得很弱。因此硅有机材料就可能普遍的用来绝缘原子能发电站的辅助电气设备。因为这些辅助机械应连续工作几年而不应中途修理。

和平利用原子能的工业正方兴未艾，硅有机化合物的这种适应性能，将在这方面得到广泛的应用。

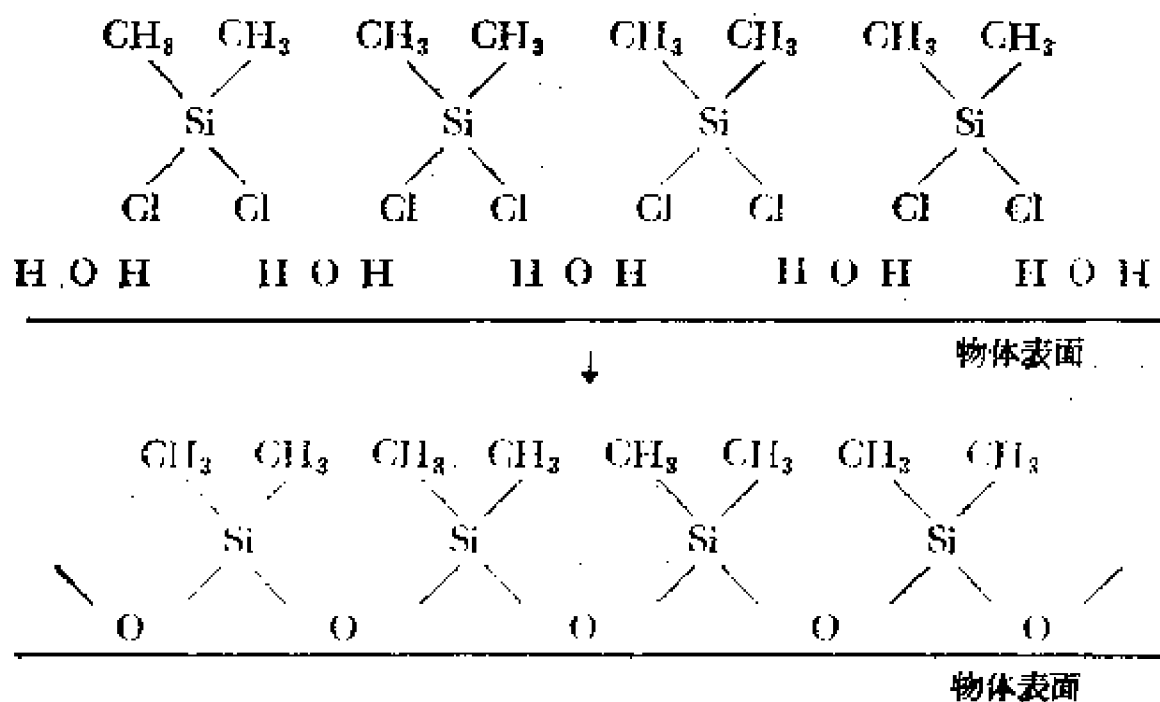
第六章 硅有机化合物作为防水排水剂方面的应用

第一节 对无机物的防水排水效果

低分子的甲基三氯硅烷及乙基三氯硅烷等，当水与其作用

时，即使在常温下也能生成不溶不熔性物质。这一性质，使甲基或乙基三氯硅烷可以被应用于制造一种薄膜。这种薄膜并可附着于很多种类的物件的表面。例如，玻璃、陶磁器制的各种绝缘零件以及建筑材料的洋灰水泥、砖瓦、石棉制品等皆能形成这样的防水膜。凡经过防水处理的表面对于水的接触角都发生了变化，水滴在其表面不起扩散作用。

形成防水膜的过程是这样的，通常一切物体表面都吸附着某种程度的水蒸气，当这些吸附有水蒸气的表面与甲基等含氯单体接触后，水蒸气使有机氯硅烷水解。水解产物形成薄膜而附着于物件的表面。同时水解时所副产的氯化氢等物质挥发散去，如此形成的薄膜厚度极小，据略算厚度为0.2微米。这种薄膜之所以排水是由于其中含有有机基，这些有机基在物件表面上的方向与脂肪酸在水面上的方向相似。极性最强的羟基位于物体表面最近，而有机基则处于防水膜的外表。这一情况如以二甲基二氯硅烷为例可作如下表示：



磁器、玻璃等表面在温度较高的大气中有时能形成导电体。因此用作绝缘材料时就可能发生故障，如绝缘电阻的降落

或發生漏電連電等現象。但經有機硅的排水處理後就能大大地改善這一缺點。

在玻璃、陶磁等表面，必須吸附一層水的薄膜後才易於與有機硅化合物作用形成防水膜。並且這種膜首先可以改變物體表面對水的接觸角。接觸角的大小也和有機基的種類有關。水對甲基硅醚的接觸角是 103° ，對其他有機基則在 $90^\circ \sim 110^\circ$ 之範圍內，其中接觸角最大的是含有 $C_{12} \sim C_{18}$ 的硅醚。然而對熱抵抗最大的是甲基與苯基硅醚的薄膜。

接觸角愈大，就使與其接觸的水滴完全形成球形，由於水不能使物體表面完全濕潤而形成連續的水膜；從而可以防止基於水膜而發生的電阻降低或漏電的現象。

利用有機硅進行防水處理的方法有幾種：

1. 利用低分子化合物的蒸汽處理法
2. 利用硅油的處理法
3. 利用硅樹脂的處理法
4. 利用水溶性有機硅化合物的處理法。

總之以使用對象不同，可以選擇最適當的方法。為了提高處理後的排水效果，首先要求被處理物體的表面要清潔，特別是沒有油類等污物黏附。進行處理之前有必要用溶劑除去物體表面的油脂，或用肥皂水及其他洗滌劑洗清表面，然後再用水沖洗。如被處理的是玻璃、陶磁的表面最好在處理前於 400°C 下加熱處理，待冷卻後再進行。

(1) 蒸汽處理法

將有機氯硅烷的蒸汽與潤濕了的物體表面接觸，從而於物體表面上經水解縮合形成防水性膜，這種蒸汽處理的方法極為簡便，且有良好效果並合乎經濟條件。如果所用的有機氯硅烷難於揮發，亦可採用不活潑性溶劑溶解的溶液，將物體浸漬於溶液中而進行處理。

这种蒸气处理的方法特别适合于处理玻璃、陶瓷等零件，而对连接有机质的部件不太恰当。因为有副产 HCl，具有腐蚀作用。

大规模处理时可采用内部涂以石碳酸树脂的木制槽（70立方尺），底部糊网。将处理部件放在木槽中，槽下放玻璃皿，内加热板使皿经常保持 150°C ，然后取甲基氯硅烷需要的量（56克）加入热皿中，则蒸发变为蒸气。其时相当于 0.434 克分子的甲基氯硅烷可以变成 10.7 升的气体蒸气（室温），因此在槽中甲基氯硅烷的蒸气浓度可达 0.54%。如此处理 20 分钟后，可将槽打开 10 分钟，使副产 HCl 逸散，最后通入空气 2 小时。

如此处理后所得到的膜极薄，但效果好又耐久。一般用于蒸气处理的有机氯硅烷是由二甲基二氯硅烷与甲基三氯硅烷互相配合制成；配合比如下：

二甲基二氯硅烷：甲基三氯硅烷 = 2 : 1

用这种混合物处理后的绝缘碍子可经水洗或用弱鹼水中和，以除残存的酸。然后风干，可能时再于 200°C 下加热处理 1~2 小时以使皮膜更为牢固，以蒸气处理法形成的薄膜虽薄但属于化学性的结合，对水洗、溶剂、或机械性摩擦的耐力很大。由于利用蒸气进行处理，原材料耗量极少因此颇为经济。然而在磁件上连接有金属时要注意酸的腐蚀作用，在处理完毕后应立即洗酸。

为了改进这一点，尽量抑止盐酸气等发生。也可将甲基氯硅烷混合物部分加水分解缩合，使分子量提高并降低其含氯量后再用苯、甲苯等溶解为 1~5% 浓度的溶液，作为处理液，用以浸渍各种部件。再于通风下干燥亦可达到某种程度的排水效果。

(2) 硅油处理法

以甲基硅油塗敷于物件的表面,然后于空气中在 300°C 下加热处理,也可以制得防水保护膜。这时硅油在物件的表面形成半化学結合的膜,这种膜同样不易被一般溶剂溶去。这种方法也适于处理玻璃、磁器等耐火物比較合适,由于此法在縮合反应中沒有鹽酸發生,不致使与被处理物件上連結的金属物受到侵蝕。生成的皮膜与蒸气处理者無大差異。

具体处理方法如下;用粘度为 $300\sim 500$ 厘泊的硅油溶解在四氯化碳或苯的溶剂中制成 $2\sim 3\%$ 濃度的溶液,处理时取用浸漬或塗敷等方法均可。处理完畢后經風干再于 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 下加热熟成。熟成時間与温度的关系大体如下:

200°C	6~10 小时
230°C	3~7 小时
250°C	2~5 小时
280°C	1~3 小时
300°C	1 小时前后

被处理的物件表面必須清潔和完全干燥,否則不能制得性能均匀的膜,并且得到的膜的耐久力也較差。

为了降低熟成时的加热温度,亦可用含 Si-H 鍵硅油作为处理原料。这种硅油的熟成条件为 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下加热 5分~1 小时,烘烤后即得排水性膜。但其耐久性較差又不耐高温。

(3) 硅树脂处理法

作为排水防水处理用的硅树脂,一般要求快速干燥,溶解于甲苯或苯中的溶液,处理方法大体上与硅油的情况相同。經噴刷,浸漆后的物件,加热方法驅除溶剂后即形成防水膜。但这种膜与物件表面仅是一种机械性的粘接,因此比上述两种方法所得的膜,其附着力与耐久力都不能令人滿意。

如經处理后的物件再于 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下加热一小时,則皮

膜强度与耐久性均能提高，此法的特点在于处理方法简单便于操作。如皮膜过厚则易脱落，薄膜也能达到同样的排水效果。

(4) 利用水溶性有机硅化合物的处理法

具有代表性的水溶性有机硅化合物是甲基硅醇的钠盐 $[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]\text{Na}$ 的水溶液 (3~4%)。这种水溶性有机硅物质可作为建筑材料的排水剂使用。

处理时可采用喷刷、涂刷或浸液的办法。经此水溶液涂刷后的表面在空气中放置后，由于钠盐被空气中的碳酸气 (CO_2) 所分解而生成不溶解性有机硅聚合物的排水膜。

甲基硅醇的钠盐水溶液是无色无臭的液体，呈碱性，因此用于酸性耐火材料，石材、石膏等制品时所得到的效果最好。在对带有碱性的洋灰水泥，干燥就比较慢。一般水溶性有机硅化合物排水剂的技术条件如下：

比重 1.23~1.25，溶剂为水，碱性 pH13，通常用水稀释 10 倍后使用，主要处理对象是石材，瓦砖，轻量的洋灰混凝土制品。

(5) 防水排水处理的具体应用

防水保护膜的应用范围很广，以烷基氯硅烷处理物件使之生成保护膜，主要是应用于下列各种制品中：陶磁器、玻璃等绝缘零件，化学用器皿以及各种类似的物质。经过防水处理的物件表面，暴露于潮气中或侵入盐水中后，测定其表面电阻，其值是无限大。防水膜的表面虽有防水性但并没有涂油的感觉，可以防止灰尘的附着。经有机硅化合物处理过的磁板与以其他方法处理过的两种磁板测定其绝缘电阻的结果如下表：

試驗条件	試料	不处理的	有机硅化合物蒸气处理的
3日干燥后		1×10^{13} 欧姆以上	1×10^{13} 欧姆以上
在100%相对湿度中2小时		5.7×10^{10} 欧姆以上	1.1×10^{13} 欧姆以上
在100%相对湿度中6小时		5.4×10^7 欧姆以上	1.2×10^{13} 欧姆以上
在100%相对湿度中2晝夜		3.8×10^8 欧姆以上	2.4×10^{13} 欧姆以上
在100%相对湿度中5晝夜		1.1×10^8 欧姆以上	8.8×10^{12} 欧姆以上
在100%相对湿度中20晝夜		1.1×10^7 欧姆以上	1.3×10^{12} 欧姆以上

表面电阻在温度 25°C 100% 相对湿度中放置，测定其水滴附着后的结果。

試料	不处理	用石蜡脂处理	用有机硅蒸气处理
1	1.8×10^6 欧姆	4×10^8 欧姆	7.2×10^{12} 欧姆
2	1.5×10^6 欧姆	1.2×10^8 欧姆	7.2×10^{12} 欧姆
3	1.0×10^6 欧姆	1.7×10^8 欧姆	7.2×10^{12} 欧姆
平均	1.4×10^6 欧姆	2.3×10^8 欧姆	7.2×10^{12} 欧姆

防水膜特别对于叶蜡石制成的电器零件的性质有显著的影响。因为有防水膜存在时可以避免水蒸气在零件的毛细管中凝结，甚至在露点时仍然保持其电阻。从下表可以看出以石蜡处理的零件，在某种程度上可以使物件防止湿气，但决不能与乙基氯硅烷处理者相比拟；

叶蜡石零件的种类	电 阻 (欧姆-厘米)		
	原来的情况	在98%湿度中放置 18 小时	在露点时
1. 未經处理者	$>10^{13}$	6.2×10^7	5×10^7
2. 浸过石蜡者	$>10^{13}$	2.5×10^8	2.5×10^8
3. 用乙基三氯硅烷蒸气处理者	$>10^{13}$	$>10^{13}$	6×10^{10}

絕緣磚子經有機硅防水膜處理后可以防止漏電與發生火花現象，特別是在有塵灰和鹽類侵蝕影響時對防止漏電和發生火花更為有效。實際上可以處理的磚子有通訊用磚子、送電用磚子、支體用磚子、避雷器遮斷器用磚子等。經過處理後的這些磁磚子都可以防止絕緣電阻的降低以及發生電位變化。

防水膜處理的應用很多，一般玻璃器皿特別是實驗儀器、盛藥品瓶、醫療用具等及類似物件等的排水保護處理，例如儲藏及運輸血液的玻璃容器經過處理可以使血液的凝固延遲數小時之久，這種防水膜也可以利用到造紙工業中。

(6) 硅有機化合物在應用建築物上的排水處理 與其效果

已如前述有機硅排水劑可以處理建築材料。同樣也可以處理建築物本身。經過排水劑處理過的洋灰混凝土、各種天然或人造石材以及各種磁磚、洋灰、石棉瓦等表面，由於防水膜包復在每一個微細粒子上，因此不防礙粒子間的通風，恰如荷葉似的具有強力的排水作用。這就使洋灰混凝土硬化時不防礙內部水分的排散又可能防止其本身的風化作用。同時排水劑本身為無色透明的液體，故能使原物體本身的外觀與色澤保持原狀。

建築物經有機硅排水處理後，不因降雨時沾污形成斑點。又由於污水不能滲透，可使建築物永久保持美觀。同時由於雨水等不能浸入內部，則可避免內部水溶性物質外浸發生即所謂白堊現象。

在冬季建築物因吸水而內部發生凍結、膨脹、收縮等現象。致使其發生龜裂甚至崩落。因此需要經常檢修。但如有防水膜存在則可以容易地避免這種龜裂現象，結果必定使建築物本身的使用壽命延長，且免去經常修補的費用。特別應當指出的這種防水的有機硅樹脂膜具有耐溫度急劇變化性，可在 $-50\sim+300^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內不發生變化，因此對建築物的耐久力就進

一步有所增強。文獻中有經 10 年試驗的結果證明，用有機硅排水劑處理后的大建築物本身絲毫未發生變化。在沿海地區，鹽害作用很大的地方的建築物使用有機硅處理后的效果也是非常好的。這是由于有機硅化合物本身具有對化學作用穩定性的結果。

第二節 對有機物特別是在纖維織物上的排水處理

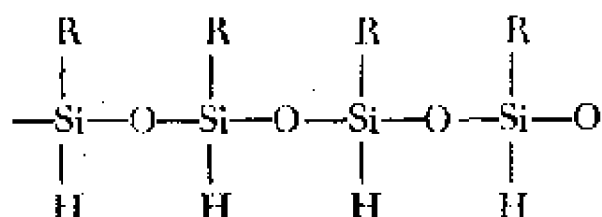
硅有機化合物可以在無機物質上形成防水膜外，亦可應用於纖維類的防水排水處理。最近用有機硅化合物處理纖維織物已經成為紡織工業中一個重要問題。

最初利用硅有機化合物來處理織物曾作過很多試驗；例如，為求得防水效果開始用硅油處理織物，結果經一次干洗后就失掉其作用。而用硅樹脂處理后的纖維，不僅布的本身硬化，還需要高溫加熱處理，因而使布受傷。後來研究結果證明如用硅油與硅樹脂中間性質的物質來處理纖維織物的效果最好，這種物質是全部或部分含有 Si-H 鍵的硅油；我們知道一般硅

油的分子主要結構是：

$$\begin{array}{ccccccccccc} & \text{R} & & \text{R} & & \text{R} & & \text{R} & & & \\ & | & & | & & | & & | & & & \\ \text{—} & \text{Si} & \text{—O—} & \text{Si} & \text{—O—} & \text{Si} & \text{—O—} & \text{Si} & \text{—O—} & \text{—} & \\ & | & & | & & | & & | & & & \\ & \text{R} & & \text{R} & & \text{R} & & \text{R} & & & \end{array}$$

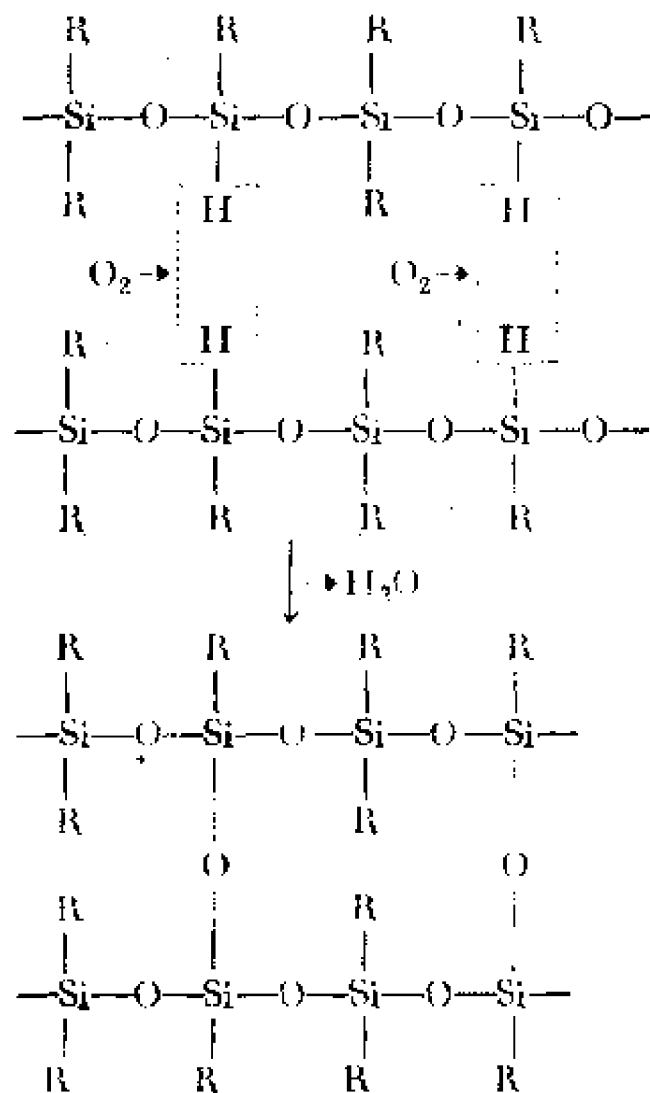
Si-H 結構的硅油，其構造是與 Si 連接的兩個 R 基中的一個由 H 原子所取代的物質，如：



這種含 Si-H 鍵的硅油，可以在 150°C 的溫度以下進行

硬化，形成为不溶解于水的各种溶剂的皮膜，这种膜对水洗、干洗都具有相当的耐力。利用含 H 的硅油可以处理任何种类的纤维织物——如棉纤维，毛纤维，丝纤维以及尼龙等合成纤维与人造醋酸纤维等。

各种纤维经过处理后不仅具有显著的排水性，同时还可以改进织物的品质，在处理过程中含 H 的硅油的化学变化如下：



根据上式反应可以看出，由于氧化过程使分子间形成 -Si-O-Si- 键而联接起来，从而变成不溶性树脂皮膜。

这种含 H 键的硅油是无色无臭的低粘度液体，对人体生理作用毫无害处，遇水时则徐缓的發生分解生成少量的氢气。

第三节 纖維防水加工处理的方法

通常利用上述含 H 的硅油处理纖維織物时，可采用有机溶剂制成溶液以及制成水乳液的两种方式进行。在处理时用适当浓度的溶液或水乳液将事先经过清淨处理并干燥过的布浸漬，然后置于滾筒上絞干，在較低的温度(80~90°C)下进行初步干燥处理，再于 150°C 温度下进行熟化五分鐘。

处理液的浓度調整到絞干后能附着在布上的硅油为 1~2%。在工業上使用溶剂有引火的危險并且需要考虑到回收措施。最好使用水乳液。

一般的乳化剂有吸水性，要降低处理后的纖維的排水效果。选择乳化剂应在热处理过程中能分解并对处理后的纖維不起坏的影响。

实际上乳化剂的稳定度以及硅油在乳液中分散的粒度大小，对处理后纖維的排水效果关系很大，并要注意这种乳液在保存中可能变质。

为了使这种乳液可能長期保存，可加少量的有机弱酸，或制成浓度超过 50% 的乳液。在使用时临时添加一定量的氧化促进剂，充分攪拌混合并在不使乳化剂分离条件下注意使用。

用这种乳化液处理纖維时亦可与胺基、三聚氰胺树脂并用。这时由于使用原料布胚本身的性質不同，考虑单独用或并用，并以單用与并用之区别处理的布，其撕裂强度与摩擦强度也不一样。

在家庭中或織物本身不耐热的情况下，采用上述方法不够恰当。这时可以采用溶液浸湿或噴刷的簡單的方法，但在溶液中应加适量的氧化促进剂，使能在大气中干燥后即可达到排水的效果。由于使用溶液要注意到防止大气，同时也应注意到被处理的織物上的染料是否因溶剂的作用而有变色的可能。

第四节 排水处理后的織物的特性

經過排水处理后的織物表面复盖了一層極薄的相当坚固的有机硅树脂膜。这种膜不仅具有硅有机化合物特有的排水性，同时使纖維本身的机械强度也有了提高。总之經過处理后織物性能有如下的特点：

1. 帶有显著的排水性，但不妨害纖維間的透气性。
2. 处理后的布面不被果汁、墨水、泥水、牛奶等所污染。
3. 可以提高布的撕裂强度与摩擦强度，遇湿气时不收縮不生皺紋。
4. 纖維間帶有潤滑性，易于进行縫紉加工。
5. 布質有了改善增加更好的手感性与观感性。

織物經处理后的排水性比使用一般石蜡系排水剂的效果要好。即使肥皂洗、汽油洗的情况，膜也不致破坏。例如經過几次洗濯后的布面，仍保持良好的排水性。

进行有机硅排水处理时，处理时的温度，時間对处理后的排水作用有一定的影响，其关系如下表所示：

醋酸纖維，粘液絲混紡布，处理液濃度 3%，綫干度 70%					
热 处 理 温 度 (°C)	热 处 理 时 間 (分鐘)	撒水試驗 (0~100分)			
		3	5	10	15
100		70	80	90	90+
112		80	90	100	100
120		80	90+	100	100
130		90	100	100	100
150		100	100	100	100
160		100	100	100	100

处理后熟成时的温度与耐洗性的关系如下:

熟成 温度(°C)	时间(分钟)	撒水试验效果(100分满分)			
		洗前 (分)	洗后(分)	一回	二回
120°	10	100	80	70	50
160°	5	100	90	80	70
190°	3	100	90	80	80

醋酸纤维(100%)织物经有机硅处理后,其性能的改变与处理前对比如下:

	附着量	防皱度	耐摩擦性	强度	伸度
	(%)	(%)	(回)	(kg)	(%)
原布	0	77	33	19	24
处理布	0.25	82	69	19	25
	0.5	82	72	19	25
	1	84	82	19	26
	2	84	83	19	26

醋酸纤维与粘液丝按50:50的混纺织物,经有机硅处理后,其性能改变情况如下:

原布	0	70	256	34	22
处理布	0.25	81	329	36	21
	0.1	81	344	38	21
	5	81	314	38	21

总之用有机硅处理织物已被引起纺织工业上很大的注意,

关于加工处理液以及加工方法仍有待今后的改进。

有机硅的处理不仅能用在織物上，同样也可应用于造紙工業中，經過处理后的紙張不但有排水性，并可降低粘着性，这种紙用于包裝有粘性的物品。如未經加硫的橡膠膠料、瀝青以及各種食物等。这种处理剂用于皮革制品(靴、皮鞋)的排水加工上，可以提高防水能力与使用寿命。木材的防湿防腐亦可用有机硅化合物来解决。

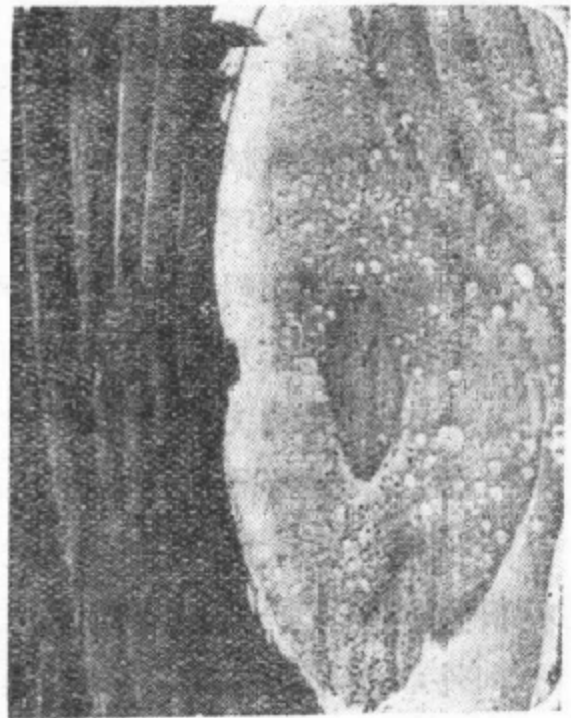


圖 35 經有机硅处理后的木板表面的排水情况

編 后 記

在本書中概括的介紹了有关硅有机化合物的化学、性質、制造方法以及在国民經济部門中的用途。可以了解到硅有机化合物作为各种材料已經逐漸的深入到各个工業部門，并正在起着日益重要的作用。

在总路綫的光輝照耀下，全国六亿人民正在鼓足干劲，力爭上游，多快好省的建設社会主义。

在这一偉大的全民的建設过程中，作为建設用的各种工業材料都將按人民的意志發揮它們的作用。硅有机化合物当然也不例外，它不仅促进全国早日电气化的實踐中作为优秀的絕緣材料起到应有作用外，同时还用于其他各个工業部門如航空工業、国防工業、和平利用原子工業等方面。

我国大部处于亞热带地区，多雨且潮湿，因此硅有机化合物的排水防潮性能也將会被广泛的利用。

我們十分相信，在工农業大躍进的基礎上，硅有机化合物的应用与生产將得到迅速的發展。关于这方面的知識与技术也將逐漸地普遍与提高。

这本小册子的产生也說明了这样一个問題。由于時間倉促及限于編者的水平，本書內容难免有不够妥当的地方，希讀者严加指正，以待今后修改。

本書摘引了很多有关先輩的劳动成果，特此声明致謝。