

代发生在相当于通式 $(\text{SiH}_2\text{O})_n$ 的聚合物(单体形式 SiH_2O , 称为待聚硅氧烷 протилоксанно)里, 则生成烷基(芳基)或烷氧基(芳氨基)聚硅氧烷。

如同前述, 由相应的硅醇缩合, 可以制得这些产物。

硅氧烷是无色的固态、液态或油状产物。液态的硅有机聚合物通常是透明的, 很象水, 在广阔的溫度范围内很少改变其粘度, 且在相当低的溫度下仍能保持液体状态。

它们对热稳定、化学上惰性, 不引起腐蚀, 呈中性反应。

在通常条件下它们不被氧和其他强氧化剂所氧化, 对稀的无机酸没有反应, 强侵蚀介质对它没有明显作用。这一类的化合物都是水稳定的。

硅氧烷在 200°C 以下时挥发性低, 蒸汽压不高, 但解电性能良好, 且解电指数很少随溫度而改变。

由硅醇缩合的初步阶段中所得的硅氧烷, 易溶于多数的有机溶剂中——酒精、液体碳氢化合物及其卤代衍生物等。

随着硅氧烷分子量的增大, 它的溶解度就显著下降。

若干硅氧烷的物理常数列于表19中。

一些硅氧烷的物理常数

表 19

化合物的名称	溫度 ($^\circ\text{C}$)		比重	折光指数
	沸点	熔点		
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$	100	-69	0.7638(20/4)	1.3722
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	172(724毫米)	—	—	1.4105
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}]_2\text{O}$	231	—	0.8590(0°)	1.4340(20°)
$[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}]_2\text{O}$	235	—	—	1.4340
$[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Si}]_2\text{O}$	285	—	—	—
$[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}]_2\text{O}$	205—208(25毫米)	—	0.977(20/4)	—
$[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Si}]_2\text{O}$	245—250(20毫米)	—	—	—
$[(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}]_2\text{O}$	176—178(4毫米)	—	—	1.4414
$[(i\text{-C}_8\text{H}_{11})_3\text{Si}]_2\text{O}$	360—370	—	—	—
$[(\text{C}_8\text{H}_5)_3\text{Si}]_2\text{O}$	—	220—222	—	—
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$	134—135	64	—	—

(续)

化合物的名称	温度 (°C)		比重	折光指数
	沸点	熔点		
$[(C_2H_5)_2SiO]_3$	140—148(17毫米)	—	—	—
$[(C_4H_9O)_2SiO]_3$	185—190	—	—	1.4186
$[(C_6H_5)_2SiO]_3$	290—300(1毫米)	190	—	—
$[(CH_3)_2SiO]_4$	170—171	17.4	0.9558(20/4)	1.3968
$[(C_2H_5O)_2SiO]_4$	—	—	1.054(14/5)	—
$[(C_6H_5O)_2SiO]_4$	—	200—201	—	—
$[(CH_3)_2SiO]_5$	204.5	-44	0.9593(20/4)	1.3982
$[(CH_3)_2SiO]_6$	245.236	-3	0.9672(20/4)	1.4015
$(CH_3)_2(C_2H_5O)Si$ $[(CH_3)_2SiO]_4OSi$ $(CH_3)_2(C_2H_5O)$	274	—	0.932(20°)	1.3980
$(C_2H_5O)_8Si[(C_2H_5O)_2SiO]_4OSi(OC_2H_5)_3$	300—310	—	—	—
$[(CH_3)_2SiO]_7$	154(20毫米)	-26	0.9736(20/4)	1.4040
$(CH_3)_3Si[(CH_3)_2SiO]_5OSi(CH_3)_3$	142(20毫米)	-78	0.8910(20/4)	1.3940

§ 7 其它硅有机化合物的物理性质

各种不同性质的硅有机化合物，绝大多数都是液体，且比重小于1。当分子中含有较重的原子(I, Br, Cl)或基团(SO₄及CH₂COO等)时，硅有机化合物的比重就变得大于1(表20)。

硅有机化合物照例都不溶于水。有机物质是硅有机化合物的良好溶剂。通常溶解硅有机化合物时，要求被采用的溶剂本身不与溶质作用，且不含痕量的水，因为水能分解许多硅有机化合物。为此，溶剂在使用之前，应当用煅烧过的氯化钙、硫酸钠、碳酸钾等类似物质加以仔细脱水。此外，为了除去痕量的潮气，也用磷酸酐、金属钠、熔结氯化钙等。

对于硅有机化合物的溶解，主要使用如下一些有机溶剂，例如，甲醇和乙醇、乙醚、醋酸乙酯、醋酸异戊酯、石油醚、丙酮、汽油、苯、氯仿、四氯化碳、氯苯、二氯乙烷、二氧陆圆、

化 合 物 的 名 称	沸 点 (°C)	比 重
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	155.5	0.933
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{Cl})_4$	227(50毫米)	1.344
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OSiCl}_3$	101.5—102	1.291
$\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	225—227	0.918
$\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_5\text{Cl}_2)_4$	213—214(0.2毫米)	1.46099
$(\text{Cl}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{O})\text{SiCl}_3$	210	1.471
$(\text{Cl}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_2\text{SiCl}_2$	140—141(0.28毫米)	1.498
$(\text{Cl}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCl}$	196—197(0.36毫米)	1.482
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$	153—154	0.7662
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOCOCH}_3$	168	0.9039
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$	70—72(4毫米)	1.019
$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$	97—99(4毫米)	1.1426
CH_3SiH_3	-57	0.62(-80)
$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$	-20	0.68(-80)
$\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$	—	0.835(-80)
$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$	41	1.105
CH_3SiCl_3	65.7	—
$\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$	116.5(750毫米)	1.4776
CH_3SiB_2	133.5	2.5780
CH_3SiJ_3	229	2.946
SiCl_4	-57.6	1.5237

硝基苯、醋酸等(151)。

除此以外，也应用混合溶剂：乙醇与乙醚、乙醇与醋酸乙酯、甲醇与丙酮、二氧陆圆与乙二醇醚、乙醚与石油醚、乙醚与异戊醚等。

§ 8 硅有机化合物的分离纯化和 它们物理常数的测定

测定硅有机化合物的物理常数(沸点、熔点、比重、折光指数、分子量等)，可借此确证被检验的物质并估计其纯度。

但是，用任一种方法制得的硅有机化合物，首先应当同反应

的其它生成物加以分离并除去无关的杂质以使其纯化。只有在适当的分离与纯化之后，才可以测定它的物理常数。然后，如有必要，可以对它进行定性和定量的分析以及物理化学研究。

通常在工艺上是，使用未经纯化的硅有机化合物和它们的混合物。但在许多情况下必须充分保证起始的硅有机化合物不含无关的杂质，甚至有时在起始物料中即使含极少量的无关杂质也是非常不希望的。把硅有机化合物分离成纯净状态并除去其中的杂质，常常是一件相当麻烦的工作。

在合成过程中生成的硅有机化合物的混合物，它们的分离是基于它们化学和物理性质上的差异。因此，应用任一种分离方法，都取决于所得混合物的特性，所合成的化合物的物理和化学性质等。

例如，为了从混杂的杂质中分离出结晶化合物，就把它进行结晶处理。在沸点上彼此不同的物质，可以用蒸馏柱来分离它们的混合物（图25）。

对于有些物质，利用它们溶解度的不同来分离它们。硅有机化合物的分离，也可用萃取法、色层分离法、蒸馏法和使它们转变为各种容易分离的化合物等来达到目的。

彼此不混溶的液体，可用分液柱来把它们分开；气体物质可用吸收剂来分离。

在分离硅有机化合物的所有情况中，务须经常注意某些化合物对水的特殊敏感性。因此，必须在不受潮气影响的条件下分离它们。

通常，硅有机化合物的分离与纯化，先用分液柱加以分离（如果有二种液体彼此不溶）或用适当的溶剂进行萃取（如果需从杂质中分离的物质能溶于该溶剂中）。这样分出的产物在常压下或减压下加以蒸馏，或者进行结晶处理。

为了测定分出的硅有机物质的纯度，可把它们的主要性质，如色泽、气味、沸点、熔点、比重、折光指数、吸收光谱等和实际纯质的物质加以比较。所得硅有机化合物纯度的主要标志是它

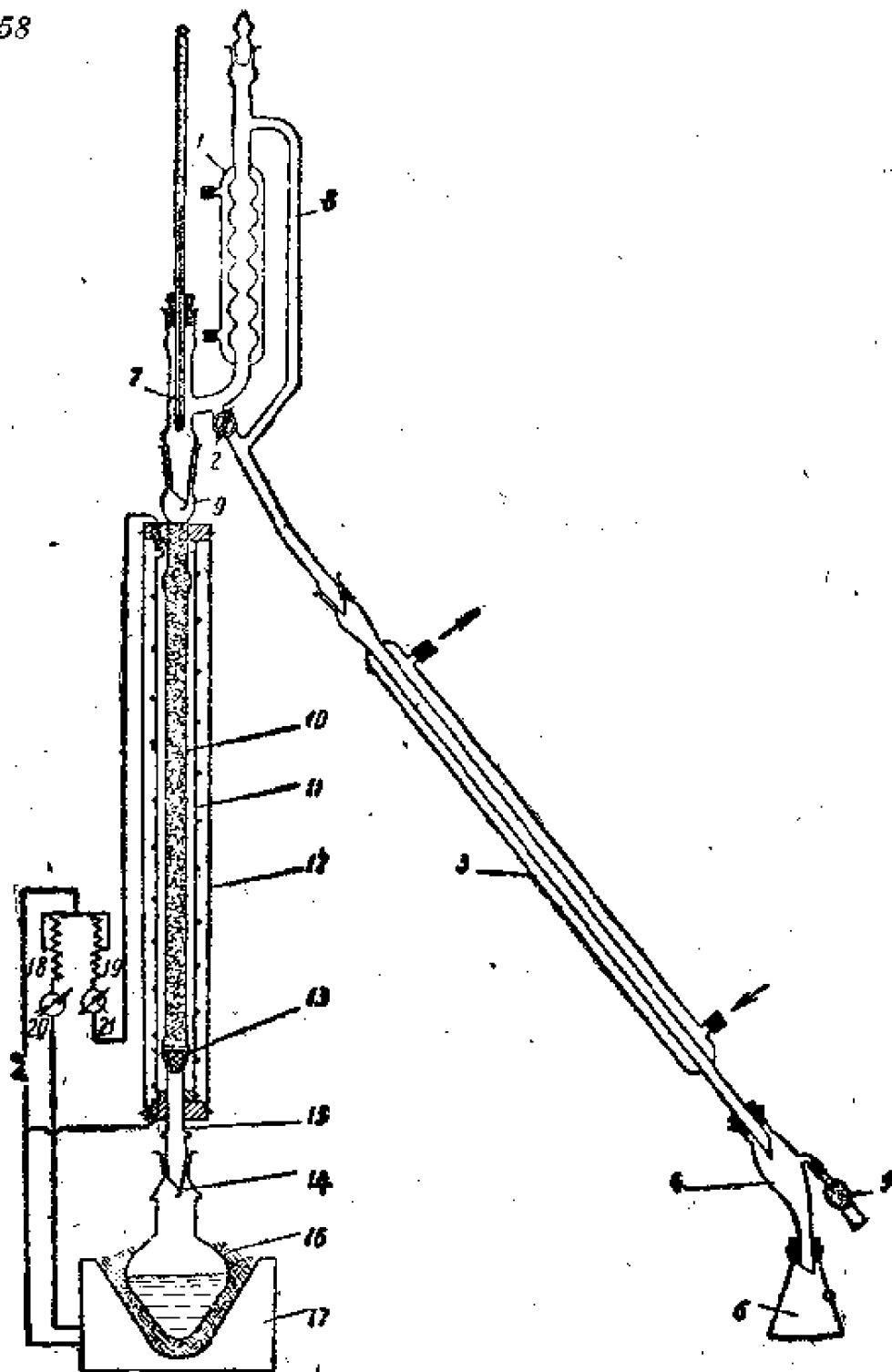


图 25 用来分餾硅有机化合物混合物的实验室精餾柱装置图
 1—冷凝器；2—选择餾份的开关；3—冷却器；4—弯曲的过渡管；
 5—氯化钙管；6—受器；7—温度计；8—联接管；9—上部計滴器
 (計数回流)；10—装有填料的中央管；11—管式加热夹套；12—加热套管的
 絕緣包套；13—网状盖板形的中央管末端；14—下部計滴器；15—柄形
 接管；16—燒瓶(蒸餾釜)；17—燒瓶加热器；18与19—可变电阻；20与
 21—安培計。

們的均勻性。

為判斷它們的均勻性，可以如下處理：例如，進行蒸餾或結晶，取在一定時間間隔內分出的產品，比較它們的沸點或熔點。假如，各不同級份析出的晶体，它們的熔點完全一致，這就表明該物質是均勻的。

為了斷定某硅有機化合物的純度，也可測定各比較級份的熔點或它們與純物質的混合試樣的熔點。同一物質的混合物不會引起它們熔點的下降。

測定硅有機化合物物理常數的方法，敘述于專門的手冊中〔151〕。

§ 9 烷基-和芳基硅烷的化學性質

烷基硅烷和芳基硅烷不同於硅烷，後者容易被空氣氧氧化和被水分解，但前二者却較穩定。隨着烷基(芳基)硅烷組份中碳氫基團數目的增多，它們的穩定性也增加。未全部取代的烷基-和芳基硅烷也和硅烷不同，後者強烈地和鹵素作用，前者和鹵素的作用十分平穩，生成烷基(芳基)鹵代硅烷：

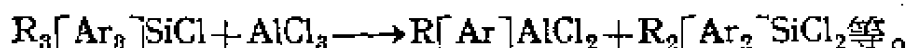
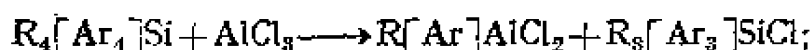


在許多硅有機化合物中，只有 $\text{R}_4(\text{Ar}_4)\text{Si}$ 型的四烷基-和四芳基硅烷，在性質上才接近於純有機的化合物。

可以把四烷基(芳基)硅烷看作是四個氫原子被烷基或芳基取代了的硅烷。在已知的硅有機化合物中，它們是化學上最惰性的。例如，中等濃度的鹽酸、硫酸和鹼液，對四甲基-、四乙基-和四苯基硅烷都沒有作用。這些硅化合物是熱穩定的，且只有在強氧化劑作用下才被破壞。隨着含碳量的增加，四烷基-和四芳基硅烷的穩定性減弱。

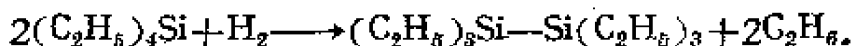
$\text{R}_2(\text{Ar}_2)\text{Si}-\text{Si}(\text{Ar}_2)\text{R}_2$ 等型的烷基-和芳基硅烷，其穩定性較四烷基-和四芳基硅烷為差，易于參加許多化學反應。

四烷基-和四芳基硅烷和 PCl_5 、 AlCl_3 、 FeCl_2 等共熱時，發生烷基和芳基被氯原子取代的反應：

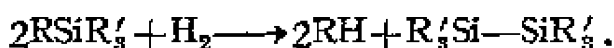


类似的取代反应的最后产物是四氯化硅。

Б·Н·杜尔哥夫(280)研究了四烷基-和四芳基硅烷在氩氛中加压加热下的情况, 发现加热至 490°C 时, 四芳基硅烷没有变化, 而四乙基硅烷在 300°C 时就已分裂出乙烷:



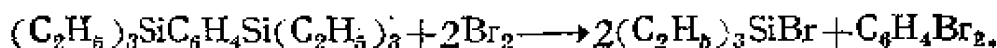
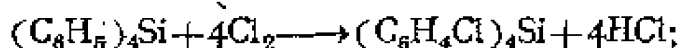
混合基的四烷基硅烷在上述条件下发生重排, 生成对称分子:



四烷基-和四芳基硅烷, 与碳氢化合物相似, 在一定条件下能够发生卤化、磺化和硝化[58—64, 70, 280]。

硅有机化合物的氯化可以在催化剂的存在下, 例如过氧化苯甲酰, 用氯化磺酰来进行; 也可以在五氯化磷、氯化硫等存在下以紫外线照射时用气态氯来进行(250, 281—285)。

卤素和硅有机化合物的作用可以循不同方向进行, 例如:

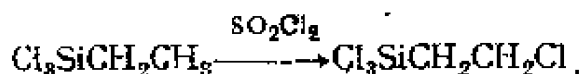


在第一种情况中, 在硅有机化合物组份中的碳氢基团, 发生了氯化作用; 在第二种情况中, 碳氢基团从硅原子上脱落而卤原子代替了它的位置; 在第三种情况中, 发生了复杂硅有机化合物的分解[207, 222, 286—289]。

在芳基硅烷卤化时, 卤素原子进至苯核的对位上, 而在烷基硅烷卤化时, 得到卤烷基硅烷。后者卤化时, 卤素还可以和已经卤代的碳氢基团作用[288]。例如, 在四甲基硅烷氯化时, 得到三氯甲基硅烷。含有好几个碳原子的脂肪族基团的烷基硅烷, 氯化时生成 α -、 β -和 γ -的卤代衍生物[290], 作用时有不同的反

应〔250〕。

氯化磺酰的作用可以如下来表示：



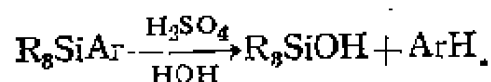
与 SiCl_3 基团相联的 α -碳原子，没有被氯化磺酰所氯化，后者对苯基氯硅烷而言也是氯化能力不够的试剂。

用氯化磺酰的氯化作用是在惰性溶剂介质中加热下进行的〔291〕。例如，在氯苯中用氯化磺酰将三甲基氯硅烷加以氯化，得到氯甲基二甲基氯硅烷。

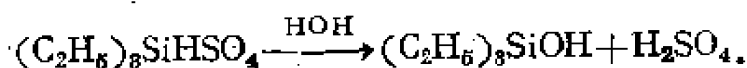
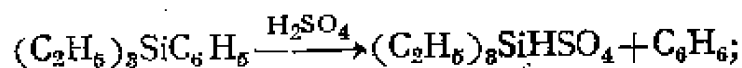
含有 $\text{Si}-\text{C}-\text{C}$ 键的硅烷衍生物，主要生成 β -卤代烷基硅烷。

C·H·烏沙科夫和 A·M·依登貝格〔250〕发现，在四乙基硅烷的氯化过程中，以 1—2% 的三氯化磷作催化剂，生成约 75% 的 α -和 β -氯代的、主要含有 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 的混合物。他们指出， α -氯乙基三乙基硅烷在和碘的酒精溶液共热时，并不放出 HCl 。 β -异构体则相反，在同样条件下容易放出 HCl ，生成三乙基乙烯基硅烷，产率 50—60%（参看下文）。

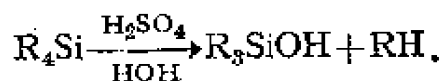
芳基硅烷的磺化，是以浓硫酸对它们的作用来进行的。除了硅有机化合物组份中碳氢基团的磺化以外，也观察到由于碳氢基团的脱落而生成碳氢化合物：



例如，三乙基苯基硅烷和浓硫酸微热时，苯基会脱落，生成苯：



生成碳氢化合物的类似的脱落过程，在硫酸作用于烷基硅烷时也能见到：



苯基最容易脱落，其次是甲基和异丁基。

除了上述反应以外，也发生芳香基团的磺化作用〔292〕。用氯磺酸亦可进行磺化作用〔293〕。

在硝酸作用下，硅有机物组份中的芳基发生硝化〔95〕。近来有人指出，由硝酸铜和醋酸酐组成的硝化混合物，不会破坏 Si—C 键〔294〕。当硅有机化合物硝化时，三乙基硅基 $(C_2H_5)_3Si-$ 使硝基处在对位，而三苯基硅基 $(C_6H_5)_3Si-$ 则使硝基处于间位。四苯基硅烷中所有苯基都可以硝化。

除了硅有机物组份中的碳氢基团可以硝化以外，通常也发现有不太显著的氧化。硝基衍生物的生成率往往很高。

在酸性介质中以锡还原硝代烷基硅烷时，生成氮代烷基硅烷，它在化学方面很象普通的芳香族胺。例如，B·H·杜尔哥夫和 O·K·巴尼娜〔113〕曾经在镍触媒上用氢催化还原三乙基硝苯基硅烷而获得三乙基氮代苯基硅烷。

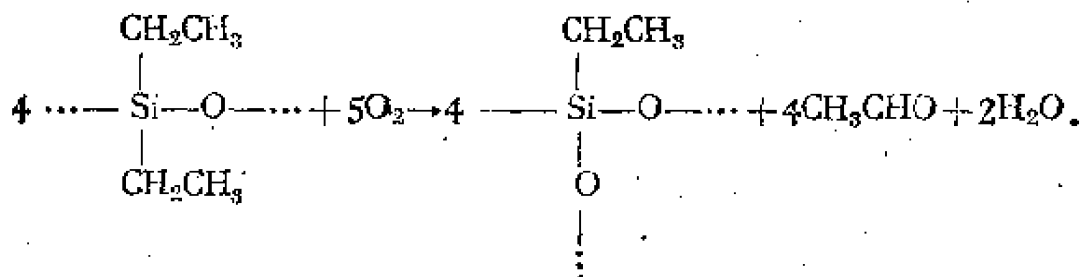
在烷基-和芳基硅烷中，Si—C 键不会被水水解。随着烷基硅烷的 α -氯代作用，它就易被水解。

在硅烷的乙烯基和烷基衍生物中，Si—C 键十分稳定〔126〕。

在含有叁键的硅衍生物中，Si—C 键的水解裂开倾向就明显地表现出来〔295〕，它被水分解时生成炔属碳氢化合物：



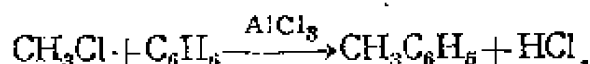
在氧的作用下，当温度达到 200—300°C 时 Si—C 键开始破裂。氧化产物通常含有醛和硅氧烷：



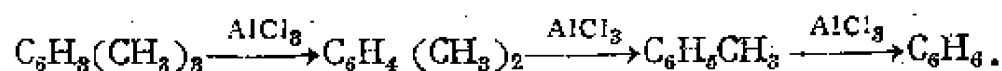
如同上列方程式所示，硅有机化合物的氧化过程伴随着在聚硅氧烷中生成新的硅醚键。这个反应已经广泛应用在制取高分子硅有机化合物上〔60, 61, 64〕。

烷基-和芳基硅烷以及它們的某些衍生物和氯化鋁的作用引起了人們的特別注意。

众所周知，三氯化鋁在有机化学上广泛用来按照弗里特尔—克拉夫茨反应合成芳香族碳氢化合物；弗氏反应是在无水氯化鋁的存在下以卤代硅烷作用于苯或其它芳香族碳氢化合物上：



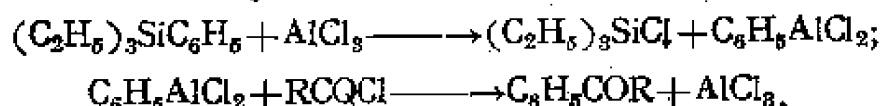
应用这个反应，可以陸續地使苯环上的全部氢置换为烷基。无水氯化鋁也能裂解有机化合物，如三甲基苯在氯化鋁的作用下按照下式发生裂解：



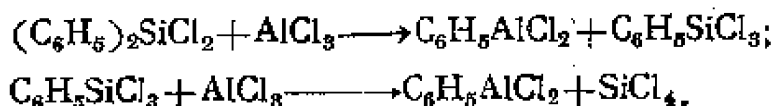
当氯化鋁和下列硅有机化合物：烷基（芳基）硅烷、烷基（芳基）卤硅烷等作用时，特別明显地表现出它的裂解作用。

3. M. 馬努尔金(296—300)对三氯化鋁和其它金属卤化物的裂解作用，做了很多研究工作。他認為，在一定条件下，四烷基-和四芳基硅烷能够被氯化鋁裂解，生成四氯化硅（見下文）。

三乙基苯基硅烷在氯化鋁和有机酸的氯酐存在下，发生下列变化(114)：



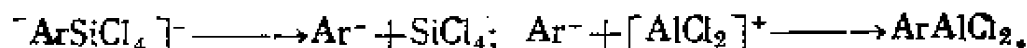
氯化鋁使四苯基硅烷裂解，生成苯基氯硅烷，而苯基氯硅烷在 AlCl_3 、 FeCl_3 、 PCl_5 、 SbCl_5 的作用下，又进一步发生下列变化(301, 302)：



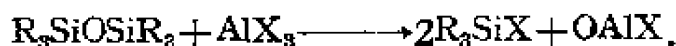
Г·В·莫札雷夫和 А·Я·雅柯維奇(285, 302)指出，卤化物的脱苯作用按照它們活性减弱的程度排列如下：



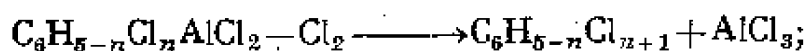
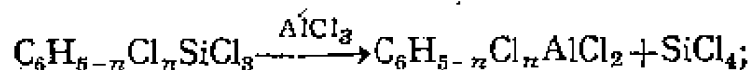
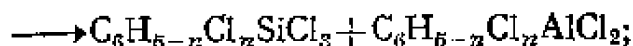
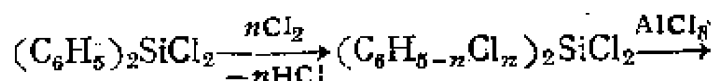
我們認為，金属卤化物的脱苯作用，与生成中間絡合物有关：



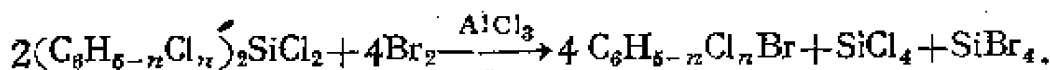
根据 B·H·杜尔哥夫和 M·Г·伏龙柯夫〔303〕的研究，无水氯化铝和它的卤化铝也可裂解六烷基二硅氧烷：



在苯基卤硅烷卤化时，也观察到无水氯化铝的裂解作用〔285〕，这可由下列式子表示：



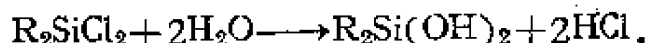
或



氯化铝分解烷基（芳基）硅烷和它们的衍生物的能力，被 B·A·波尔克广泛用来对硅有机化合物进行定性和定量分析〔151, 304, 305〕。

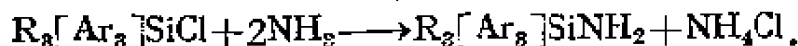
§ 10 烷基-和芳基卤硅烷的化学性质

烷基-和芳基卤硅烷的特点是明显地表现出卤酞的性质。它们具有和硅原子直接相联而活性很大的卤原子。烷基-和芳基卤硅烷的最重要反应是它们的水解作用，例如：



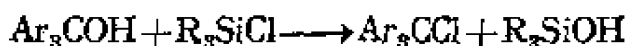
水解产物易于缩聚，生成硅有机聚合物。

烷基-和芳基硅烷易于参加各种交换反应，例如：

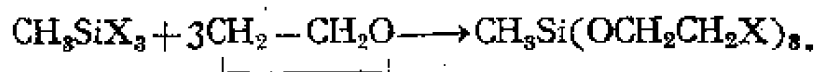
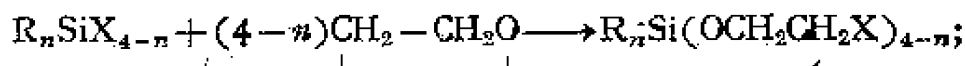


烷基-和芳基卤硅烷，和卤硅烷相仿，剧烈地和水、醇、苯酚及其它含氧化合物作用〔58〕。此时生成烷氧基-或芳氧基硅烷及其它化合物。

某些含氧化合物和烷基-及芳基卤硅烷生成卤素衍生物〔58〕：



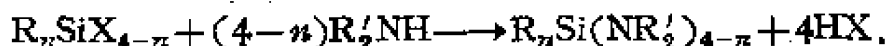
烷基-和芳基卤硅烷同氧化乙烯作用，生成硅烷的卤代烷氧基衍生物，例如：



基于上述反应，有分离烷基-(芳基)卤硅烷混合物的方法；这个方法是把混合物用氧化乙烯处理，使它们变为相应的易于蒸馏的 β -卤代烷氧基烷基(芳基)硅烷(306)。

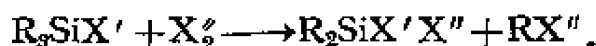
在硅有机化合物中直接和硅相联的卤原子，与碳氢基团中的卤原子不同，在任何条件下都不与镁进行生成格里那络合物的反应(307)。

烷基-和芳基卤硅烷容易和氨、胺及液氨溶液中的胺基钠(锂)发生反应，生成含氮的硅化合物，例如：

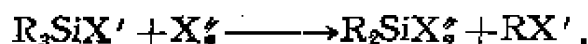


烷基-和芳基卤硅烷还易于发生在气态氯作用下表现出它们能被氯化的反应。

三烷基卤硅烷的卤化作用，按下列方程式生成 $\text{R}_2\text{SiX}'\text{X}''$ ：

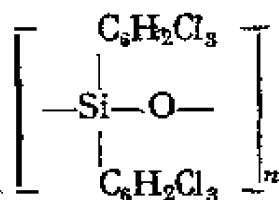


除了上述反应以外，还部分生成 R_2SiX_2 和 RX' ：

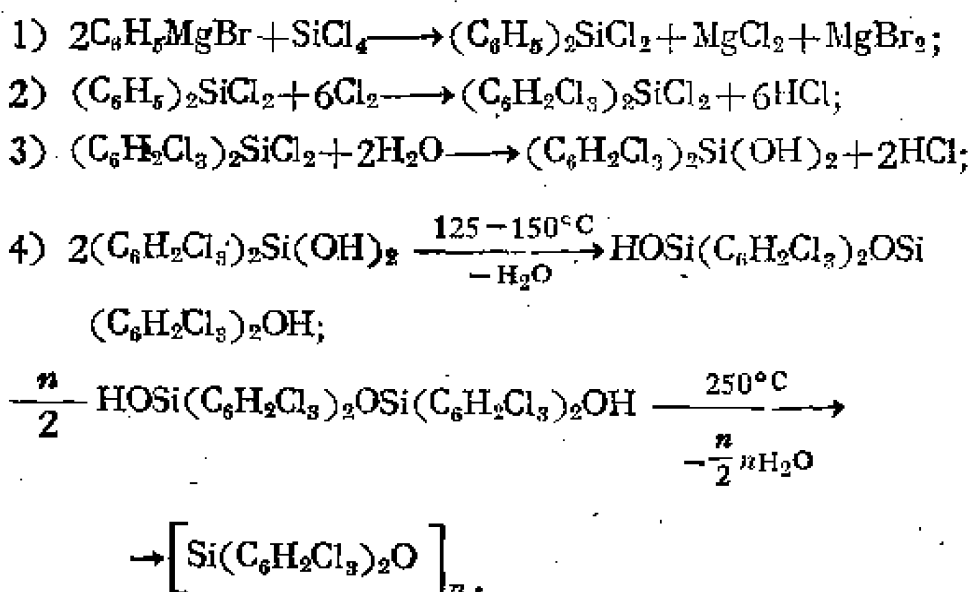


芳基卤硅烷的卤化作用，使卤原子进至芳香基团的核上。

用格里那反应(α)合成二烷基-和二芳基二氯硅烷(主要是二芳基二氯硅烷)使后者氯化(β)，再将此时所生成的多氯衍生物加以水解(θ)，使水解产物缩聚，得到的聚合物(308)相当于下列式子：



总起来說，制取上述聚合物的过程可用下式表示：

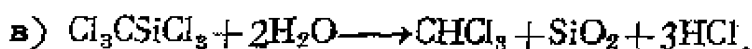
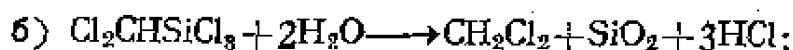
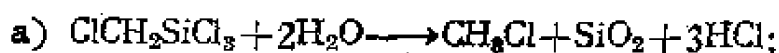


多氯苯基聚硅氧烷、甲基多氯苯基聚硅氧烷 $[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)\text{SiO}]_n$ 等高分子硅有机化合物都属于此类。

上述的多氯高分子硅有机化合物具有重大的实际意义。象一般的高分子硅有机化合物一样，它们具有高度的耐热性，同时，也象普通的多氯有机聚合物一样（例如，类似充分氯化的橡胶），它们对酸、硷和氧化剂的作用有高度的化学稳定性。因此，它们能用来保护金属和硅酸盐制品、建筑材料和混凝土建筑物，使免受腐蚀。

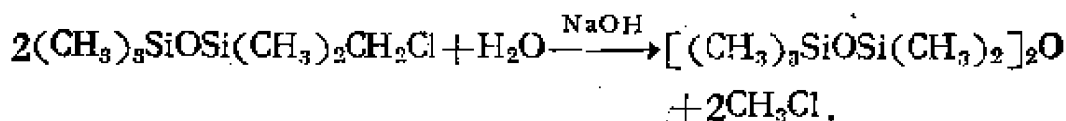
氯原子和其它某些官能团，若它们和组成 Si—C 键的碳原子相联结，对于通常在强侵蚀介质中表现相当惰性的 Si—C 键的稳定性，有重大的影响。

例如，氯甲基三氯硅烷、二氯甲基三氯硅烷和三氯甲基三氯硅烷在硷的水溶液的作用下，相应地脱出氯甲烷（1）、二氯甲烷（2）和三氯甲烷（3）：

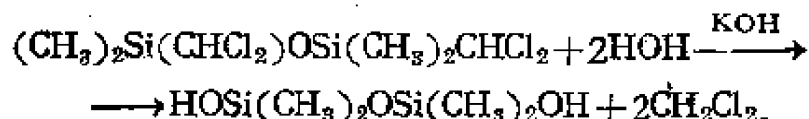


五甲基氯甲基二硅氧烷，用硷的水溶液皂解时，生成氯甲

烷:



四甲基二二氯甲基二硅氧烷，在苛性鉀的酒精溶液作用下，放出二氯甲烷:



上述各反应表明了某些卤代烷基硅烷和它們的衍生物不是很稳定的。

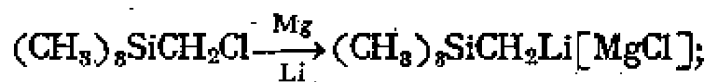
因此，含有卤代的脂肪族碳氢基团的高分子硅有机化合物，容易受水及其它侵蚀介质的作用，并且耐热性不佳。它們在高温时就脫出卤代烷或卤化氢。

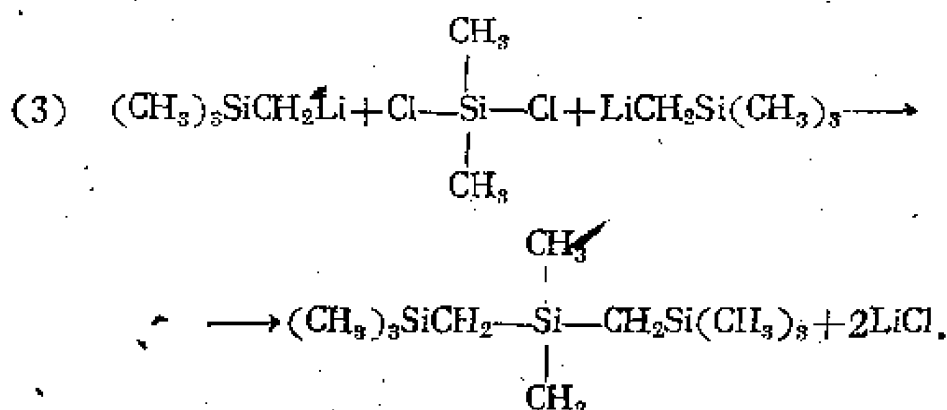
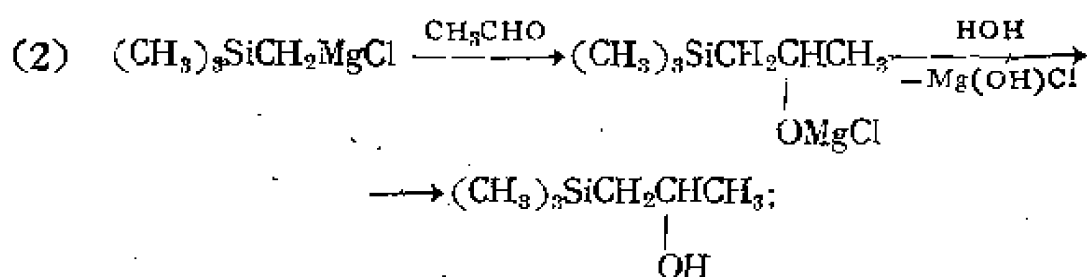
含有卤代的芳香族碳氢基团的高分子硅有机化合物，却正好相反，对侵蚀介质的作用具有高度的化学稳定性，而且是热稳定的。这可以如下来解释，一方面，在芳香族碳氢基团中的卤原子对水解剂的作用相当不活泼和惰性，另一方面，在芳香族碳氢基团中的卤原子对硅原子和碳氢基团之間价键的稳定性，沒有显著的影响。

§ 11 四烷基硅烷的卤代衍生物的化学性質

四烷基硅烷的卤代衍生物化学性質的研究，迄至最近，尙未引起足够的注意，因此在文献上沒有叙述它們的性質。

仅在1946年，确認了 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ 容易生成鎂和鋰有机化合物(281)，后者能和卤代硅烷(1)、醛或酮(2)以及烷基卤硅烷(3)发生反应(309):





最后一个反应所得的硅烷化合物，含有硅碳相間的 C—Si—C—Si 键。

目前，由于愈来愈多地注意到由硅烷的 α -、 β -、 γ -和 δ -卤代衍生物合成硅有机化合物的问题，上述的化合物具有重大的实际意义。

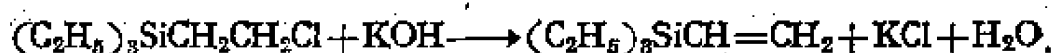
硅原子对四烷基硅烷的卤代衍生物中的卤原子，有强烈影响。这可由在 α -和 β -位置上的卤原子活动性的变化情况表现出来。例如， $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ 中的氯原子，活动性小，在这方面很象卤代碳氢化合物中的氯原子。例如，KOH 的醇溶液在冷时和 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ 不作用；金属镁，如同上述，和 α -卤烷基三烷基硅烷生成镁有机化合物。

四烷基硅烷的卤代衍生物的 β -卤素和 α -卤素不同，它容易和碘起作用。 γ -卤素的活动性也比 β -卤素的活动性小些。至于在硅有机化合物脂肪族基团中的卤素，对硅原子的行为和其它与之相联的原子的行为，有强烈影响。

这个影响主要反映了碘作用时 Si—C 键的稳定性。卤素、硝基和胺基（在卤基上的），以及某些其它对电子有很大亲和力的取

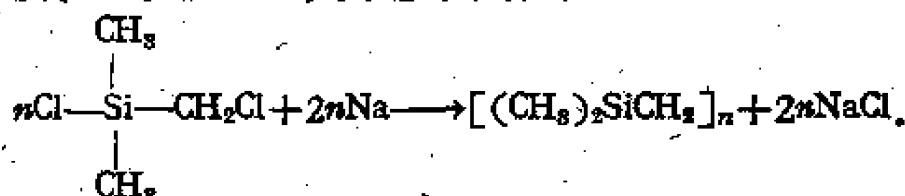
代基，使Si—C键不稳定(310)。例如，对无水酸稳定的氯甲基硅烷能被水和硷所分解。随着烷基硅烷氯化程度的增加，这种分解作用的速度和分解程度也增高。

在 β -氯烷基硅烷中，HCl的脱出和三烷基乙烯基硅烷的生成都很容易：

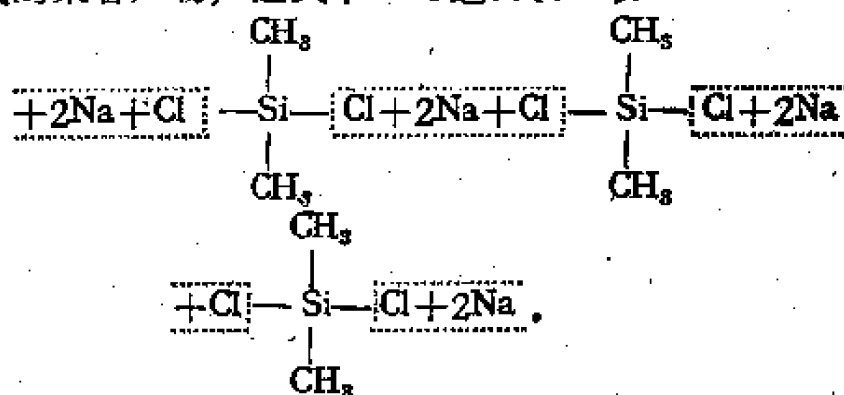


在 $(C_2H_5)_3SiCHClCH_3$ 中的 α -氯乙基，根据C·H·烏沙柯夫的报导(250)，在同样条件下却不起变化。

当金属钠在甲苯介质中作用于氯甲基二甲基氯硅烷时，发生缩聚，生成 $[(CH_3)_2SiCH_2]_n$ 类型的聚合物：



当金属钠和二甲基二氯硅烷作用时，生成相当于 $[(CH_3)_2Si]_n$ 通式的聚合产物，通式中 n 可达55(311)：

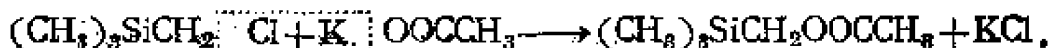
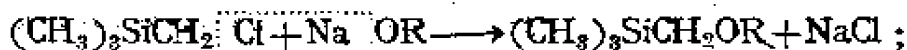


所得到的化合物是颇有意思的。它们是直链或环状的聚合物，这些链和环仅仅是由彼此相联的硅原子所组成。类似化合物的存在，与未经取代的高级硅烷的不稳定性这样一件众所周知的事实正好相反。看来，这种情况可以如下来解释：取代的碳氢基团导致类似化合物比较稳定。

有趣地指出，上述聚合物是非常惰性的。水、酸和硷对它们都没有作用。环状聚合物 $[(CH_3)_2Si]_6$ ，可从上述聚合体混合物中析出，并溶于碳氢化合物中，可以用来作为改善合成橡胶性质

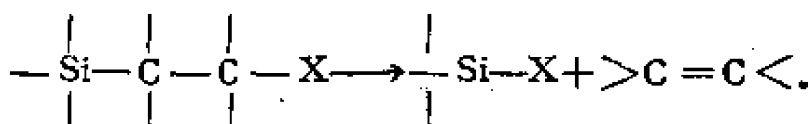
的添加劑[312]。

四烷基硅烷的 α -卤代衍生物，可以和醇鈉[313]或醋酸鉀作用[314]：



四烷基硅烷的 β -卤代衍生物是非常不稳定的化合物，在加热时分解，在水、硷、氯化鋁等的作用下也分解。

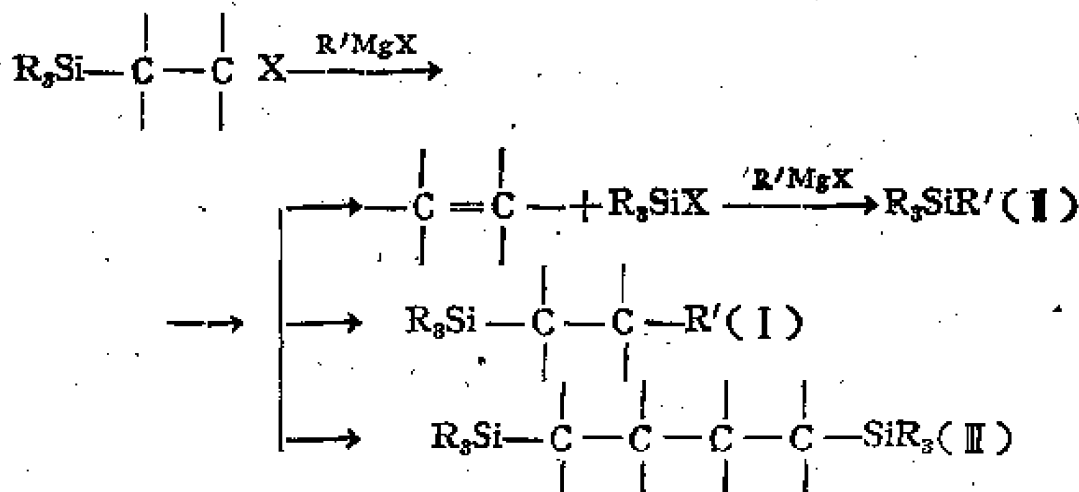
硅烷的 β -卤代衍生物，分解时同时生成不饱和的碳氢化合物，如下式：



这个过程称为 β -裂解。因此上述的 β -衍生物直至最近还被認為在实际应用方面无甚前途。

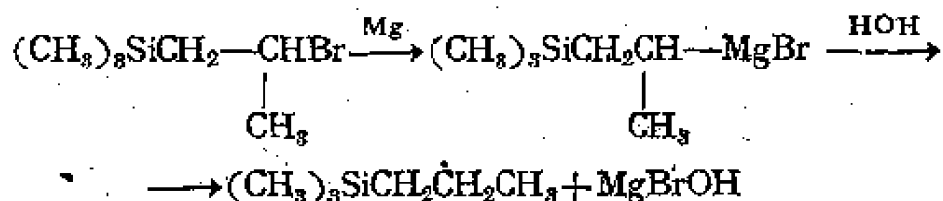
苏联学者 A·П·彼得罗夫和 B·Ф·米罗諾夫(70, 132—134, 232)在大量的实验事实的基础上指出，沒有根据認為硅烷的 β -卤代衍生物缺乏应用前景。

他們指出， β -裂解或是合成，主要是由作用剂的本質来决定。例如，当以格里那试剂 RMgX 作用于硅烷的 β -卤代衍生物时，一种情况是发生 β -裂解，另一种情况是生成新的硅有机化合物。上述过程可以如下地表明：



如果R'是—CH₂—CH=CH₂、C₆H₅—或是CH₃—CH₂—CH₂—，那末几乎仅仅生成类型(I)的产物；如果R'是—CH₃和—C₂H₅，那末主要引起β-裂解(II)；如果R'是叔丁基，则使反应显著地移向生成类型(III)的产物。

当伯β-卤硅烷转向仲和叔时，以及β-溴化物转向β-氯化物时，β-裂解程度降低。硅原子的其它取代基对所发生的过程的本质也起重要影响，同时也影响反应产物的生成率。合成产物的生成率随着苯基C₆H₅—相应地转向CH₃—、C₂H₅—、C₆H₇—和C₄H₉—，即随着取代基团电负性的减小而增加。已经确知，硅烷的仲β-卤代衍生物，本身就能够生成格里那试剂：

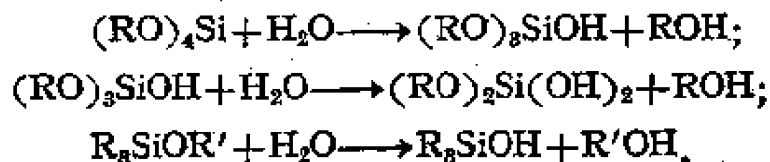


四烷基硅烷卤代衍生物的最重要的化学性质，还没有能列成一张完整的表。

§ 12 烷氧基化合物的化学性质

烷氧基化合物在化学性质方面很象烷基-和芳基卤硅烷。

烷氧基硅烷、芳氧基硅烷以及烷基-和芳基烷氧基硅烷，在水、或更好在酸及硷的存在下，容易皂解。此时也生成硅醇，如同烷基-和芳基卤硅烷水解时一样，例如：



所得硅醇易于缩合，生成聚合物。应当指出，正硅酸酯及其衍生物的水解，较烷基-和芳基卤硅烷为慢。

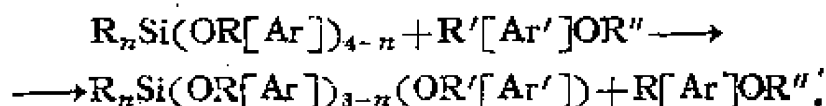
含有叁键的硅烷的烷氧基化合物，被水分解时生成炔属烃化合物[295]：



$R_n\text{Si}(\text{OR}[\text{Ar}])_{4-n}$ 类型的烷氧基化合物具有重組合的傾向，生成結構較為对称的分子。例如：

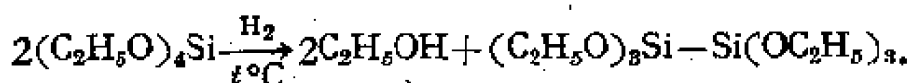


对于烷氧基-和芳氧基化合物，酯交換反应是典型的(58)：

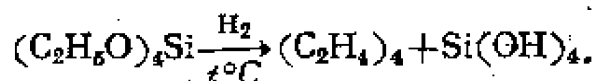


此时芳氧基被置換为烷氧基較烷氧基被置換为芳氧基来得容易些。

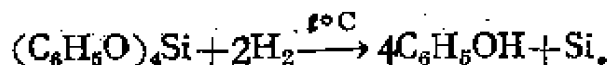
Б·Н·杜尔哥夫和Ю·Н·伏尔諾夫(111)曾經指出，烷氧基化合物在加热至 200°C 和氢气压力100大气压的条件下，脫出醇分子并縮合为相应的二硅烷的醚：



随着烷氧基分子量的增大，硅原子和烷氧基之間鍵的强度下降。在溫度較高时，烷氧基和硅原子間的鍵受破坏，生成多聚的乙烯屬碳氢化合物和硅酸：



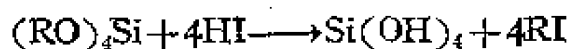
芳氧基化合物較烷氧基化合物为稳定，它們仅在 280°C 时才开始分解，在 400°C 时于氢气中分解反应定量地进行。此时芳氧基硅烷的分子全部分解，生成相应的酚和單質硅：



在鎂有机化合物作用下，烷氧基硅烷生成 烷基-和芳基烷氧基硅烷(172)：

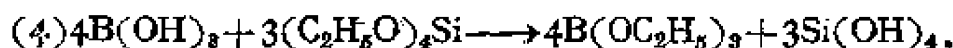
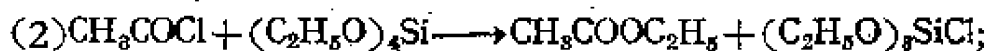
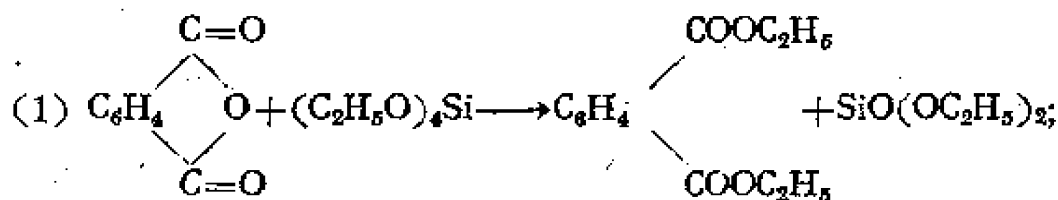


当以濃的碘氢酸作用于烷氧基硅烷时，烷氧基脫落并生成当量的碘烷：



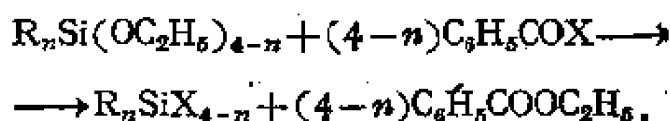
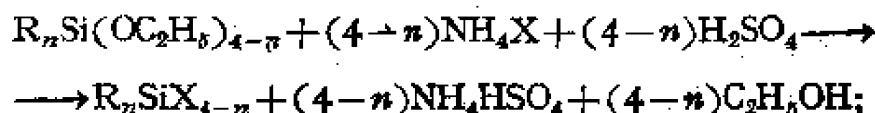
在烷氧基硅烷中定量地测定甲氧基和乙氧基，即基于上述反应(315)。

烷氧基化合物容易和酸酐(1)、氯酰(2)、氯化铝(3)和硼酸(4)发生反应(58, 156):



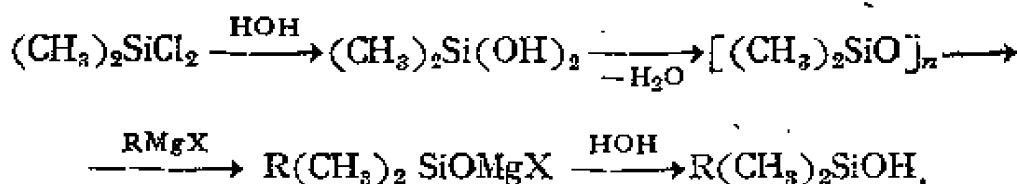
其它的含硅氧基的硅有机化合物也倾向于发生同样的各种化学变化。

例如，烷基-和芳基烷氧基硅烷和硅烷的芳氧基衍生物，在 $\text{NH}_4\text{X} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合物的作用下(235)或和氯化磷酰、氯化硫酰以及有机酸的氯酰作用时，转变为烷基-和芳基卤硅烷:

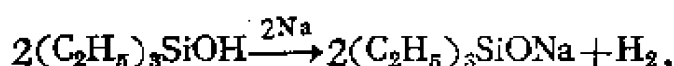


§ 13 硅醇的化学性质

硅和碳不同，它可以生成多羟基的化合物——从 R_3SiOH 到 $\text{RSi}(\text{OH})_3$ ，它们倾向于发生缩合反应，这个倾向从 R_3SiOH 到 $\text{RSi}(\text{OH})_3$ 增大。烷基硅三醇应被看作是理论上的化合物，因为它生成的时候它就缩合成聚硅氧烷。由聚硅氧烷可以回过去得到较起始的烷基(芳基)硅醇所含有更多碳原子的硅醇(180, 218):

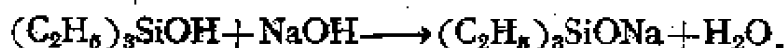


当硷金属作用于硅醇时，得到硅醇钠。例如，三乙基硅醇在二甲苯溶液中和金属钠反应时生成三乙基硅醇钠：



在同样这种条件下，三乙基甲醇和钠没有反应。

不仅是在硷金属作用时，而且在和浓的硷溶液作用时，硅醇也能生成硅醇钠(316)。例如：



硅醇钠被水和酸分解，生成硅醇和它们的缩聚产物。

除了在组成中含有相同的或不同的碳氢基团的硅醇，如：



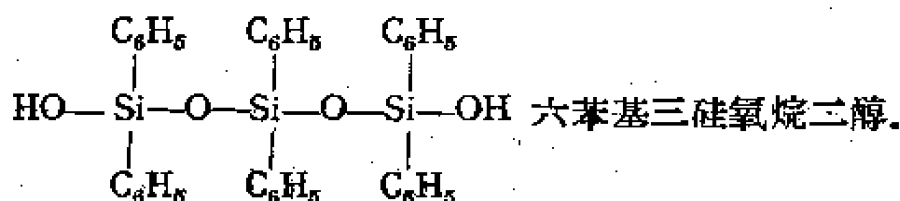
此外，目前已知有结构更加复杂的硅醇。在链末含有羟基的聚硅氧烷属于这一类：



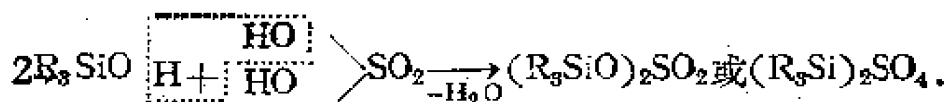
这些化合物相当于通式：



例如： $\text{HO}[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_3\text{H}$ 或

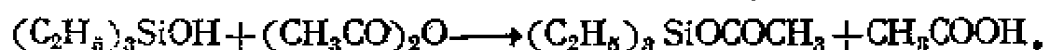


当酸作用于硅醇时，生成硅醇的酯：

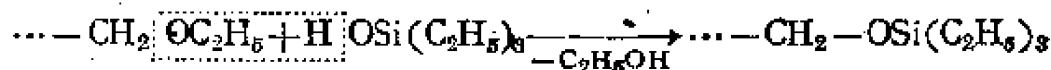
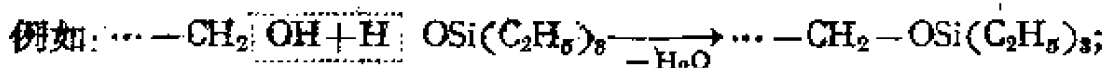


醋酐化试剂和硅醇生成复杂的酯。例如，硅醇和醋酸酐生成

硅醇的醋酸酯:

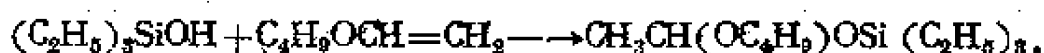


硅醇和許多含有活性官能团的有机化合物, 发生双重交换反应。



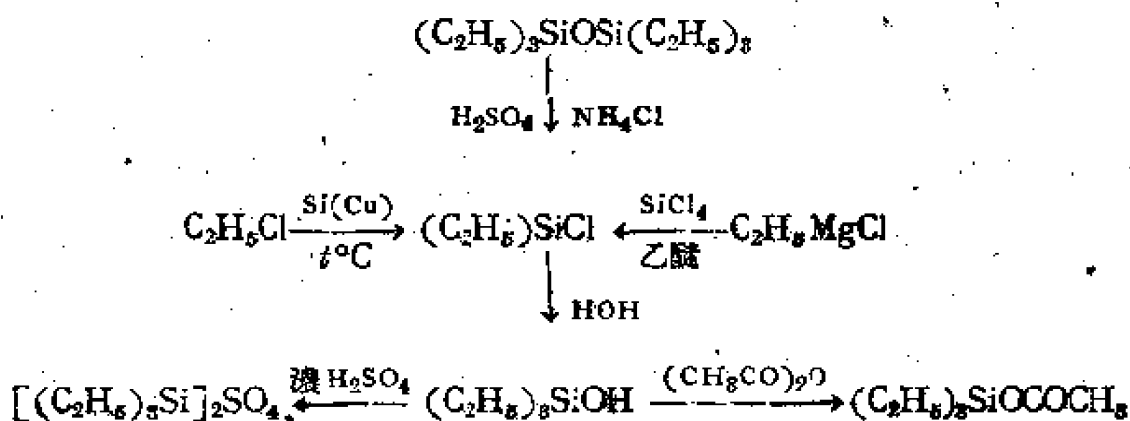
硅醇最典型的性質是它們易于縮聚, 这种縮聚甚至在通常条件下就能逐漸完成。加热能促进硅醇的縮聚作用。作为硅醇縮聚的催化剂, 使用各种除水试剂。导致硅醇生成的加水裂解和伴随它們的縮聚作用, 将于下节討論。

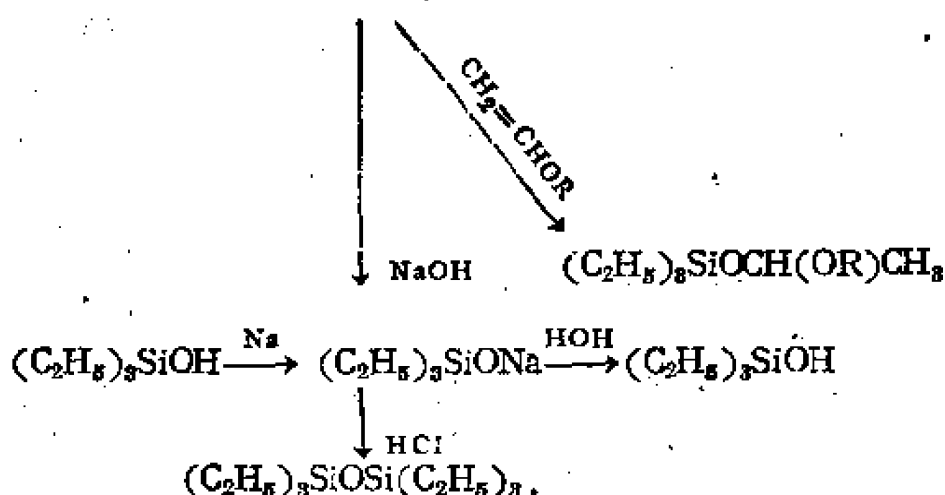
M·Φ·肯斯塔科維奇、И·А·希海也夫和И·А·柯奇金(317)曾經指出: 三乙基硅醇有似于脂肪族叔醇, 在30% 盐酸存在下, 和乙烯基丁基醚或乙烯基異丁基醚相作用, 生成 η -異丁基三乙基硅烷縮乙醚, 如下式:



当三乙基硅醇和乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚以及乙烯基異丙基醚相作用时, 相应地得到甲基三乙基硅烷縮乙醚、乙基三乙基硅烷縮乙醚和異丙基三乙基硅烷縮乙醚(318)。

从某些硅有机化合物轉变至硅醇以及硅醇的化學变化, 可由下列图解表明:

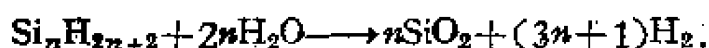




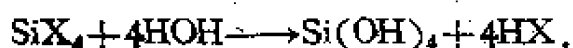
§ 14 硅有机化合物的水解理论

烷基-和芳基卤硅烷、正硅酸酯、烷基-和芳基烷氧基硅烷、以及硅烷和卤代硅烷等某些其它硅有机化合物，容易被水皂解。在酸或硷存在时，它们和水的作用更速。

例如，硅烷分解的同时，还生成对某种化合物为一定量的氢气：



卤硅烷的水解剧烈，生成正硅酸和卤氢酸：



烷基-和芳基卤硅烷能很好地被水皂解，生成烷基-和芳基硅醇。单烷基-和单芳基卤硅烷的水解更易；这方面最稳定的是三烷基卤硅烷，例如， RSiF_3 与水的作用十分迅速，在湿空气中冒烟；而 R_2SiF_2 对水的作用就稳定得多。例如，将二乙基二氟硅烷倾入水中时，前者呈油滴状沉于容器底，仅在12小时后才在水下生成薄膜状皂解产物，出现在界面上。 R_3SiF 就难以被水分解。如欲使之充分分解，需将其与硷共热(223)。

烷基-和芳基卤硅烷的水解速度，也和联结于硅原子上的有机基团的性质有关。有机基团愈大，烷基-和芳基卤硅烷就愈稳定。

有机基团中的卤素，如同前述，能削弱烷基卤硅烷中 $\text{Si}-\text{C}$ 键

的牢度；因此，引入的卤原子数愈多，卤代的烷基卤硅烷的裂解倾向也就增大。

正硅酸酯和烷基（芳基）烷氧基硅烷，很容易被水水解〔319〕。此时水解过程的速率，和起始物的结构、温度和介质的pH值、催化剂的作用等有关（图26和27）。

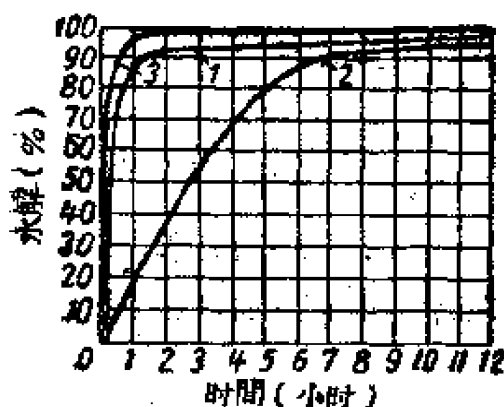


图 26 乙基乙氧基硅烷的水解曲线

- 1— $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$
2— $(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$
3— $Si(OC_2H_5)_4$

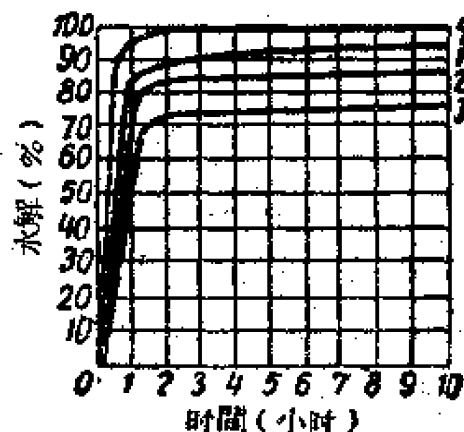
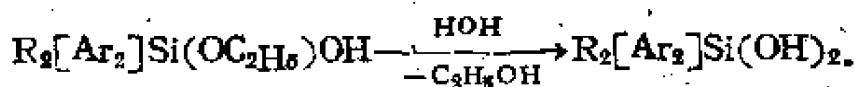
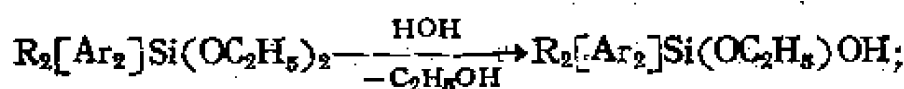


图 27 烷基三乙氧基的水解曲线

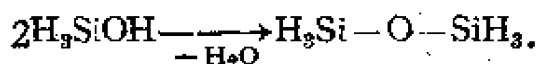
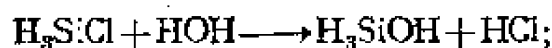
- 1— $C_3H_7Si(OC_2H_5)_3$
2— $C_4H_9Si(OC_2H_5)_3$
3— $C_8H_{17}Si(OC_2H_5)_3$
4— $Si(OC_2H_5)_4$

水解分阶段进行，同时生成硅醇：

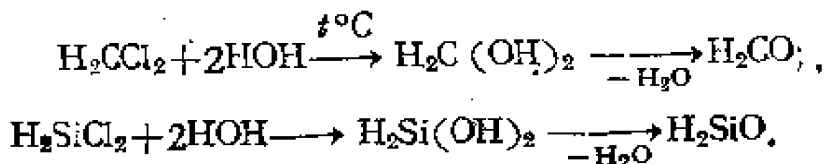


此时生成的硅醇，在结构上很象它的有机相似体——醇，但是在化学性质上二者有重大差别。

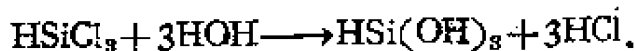
硅醇类化合物中第一个成员—— H_3SiOH ，硅醇——和甲醇相似，在生成时就不稳定，转变为二硅氧烷：



硅二醇—— $\text{H}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ，假想醇 $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 的相似体，它和硅醇一样，未曾分离出游离状态。当以水水解二氯硅烷时，未能得到预期的硅二醇，而只得到它的脱水物—— H_2SiO 失水硅醇，如同甲醛从假想的醇 $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 制得一样：



硅三醇是假想的化合物，設由三卤硅烷水解而得：



不过，近来有人指出硅三醇可以游离态存在〔150〕。

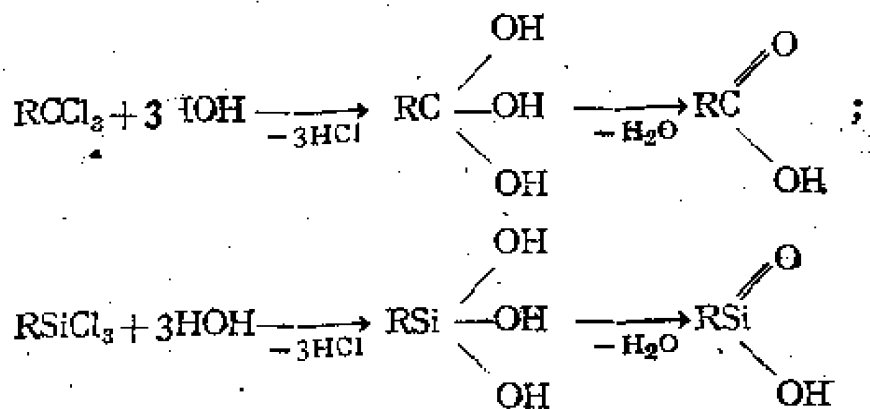
烷基-和芳基取代的硅醇，較未取代的稳定些。它們中的單硅醇在許多方面与叔醇相似。

在一个硅原子上的羟基愈多，硅烷的羟基衍生物愈不稳定。

例如， $\text{Si}(\text{OH})_4$ ——正硅酸，容易脱水生成偏硅酸和多硅酸，以及硅酸酐。烷基-和芳基硅三醇也容易脱水，因此硅三醇可被看作是容易脱水生成多聚化合物的假想化合物。硅二醇相对地較稳定。

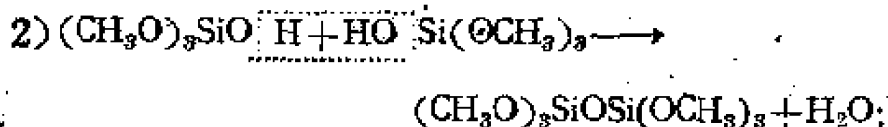
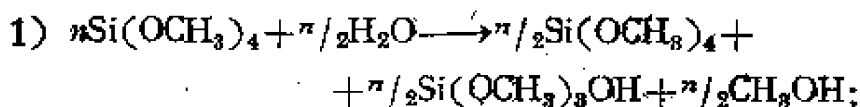
烷基-和芳基卤硅烷水解与縮合的复杂产物，过去曾把它们的有机相似体与之相比。例如，曾把單烷基-或芳基卤代硅烷 $\text{R}(\text{Ar})\text{SiX}_3$ 型的水解产物，与同一个碳原子上含有三个羟基的假想化合物混为一谈，并錯誤地把它当作是 RSiOOH 型的酸〔84〕。

这种早先被認为的相似，可由下列方程式来说明：

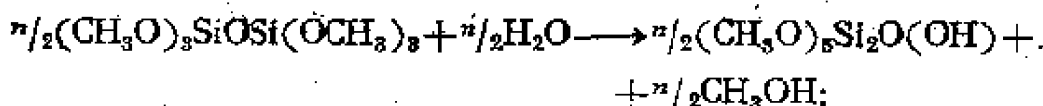
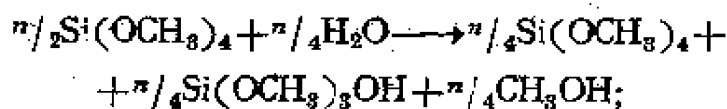


事实上，硅三醇的缩合，生成硅氧烷。

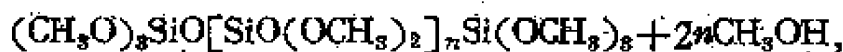
总的说来，四烷氧基硅烷的水解过程，可由下式表示(320)：



或者详细一点：



结果是：



这就是说，水解实际上是交替的皂化和缩合过程。

酯的缩合程度 (p)，和作用于酯的水的克分子数 (m) 有关，它由下列公式决定：

$$p = \frac{n}{n-m},$$

式中 n 为起始酯的克分子数。

但是，事实上正硅酸酯的水解和水解所得产物的缩合，就象正硅酸自己缩合那样，生成较上面所指出的要复杂得多的聚合产物的混合物。此时生成通式 $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OR})_{2n+2}$ 的聚合物，式中 n 为链型聚合物链中的硅原子数，R 为氢或有机基团。

多聚化合物生成的理论，是 Д·И·门捷列夫在比较了多聚甘油和多聚硅酸盐的生成后提出，并为 А·М·布特列洛夫在他的工作基础上进一步发展的。这个理论是以在未取代的和取代的矿物酸缩合时生成相当大量的化合物为前提的。А·М·布特列洛夫写

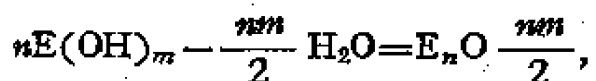
道：“在无机化学范畴内聚合原理的推广，不仅可以弄清化合物的組成、結構和生成規律，还可以預計新的化合物，并作为更准确地判断由分析結果所得式子的准繩”〔321〕。

A·M·布特列洛夫指出的理論基础，曾在莫斯科的第二次科学工作者代表大会上〔322〕进一步发展，到和肖尔列茂发生爭論，因为肖尔列茂認為生成多聚化合物的原則并不是随时都能驗證的。

A·M·布特列洛夫有力地駁斥了肖尔列茂的論点，并且提出下列見解：單分子水合物的几个質点結合时所生成的杂多酸是存在的，而且在生成过程中还有部分失水。例如，在生成鋁硅酸盐时，氧化鋁的水合物在一定条件下可以作为酸而不作为硷。A·M·布特列洛夫的这种說法，包含了B·И·凡尔納茨基〔323〕关于存在复合鋁硅酸及其盐类——鋁硅酸盐和它們結構的假設的萌芽形式。

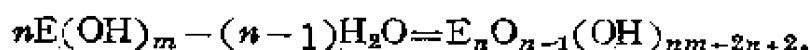
A·M·布特列洛夫的多聚化合物理論的基本論点如下。如果某分子为 $E(OR)_m$ ，式中 E 为 m 价的元素， R 为氢或任一取代基，而氢的取代若不直接影响物質化学質点的复杂化，那末对于硅酸、鎢酸、磷酸、碘酸和其它一些酸以及它們的衍生物，都可以覺察到它們力图使它們的組成复杂化；这就是它們逐漸脫水并生成大量多聚的酸酐或失水水合物，不論 R 是取代的基团或是未取代的氢。

未取代的水合物，以下列方式进行完全脫水：



式中 n 为1、2、3等。

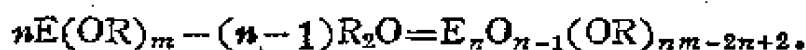
除了当 $m > 1$ 时殘余水中的氢完全以水的形式放出以外，也可能有不完全放出的情形，这就是說，出現失水水合物或不完全的酸酐的情况。为了在 n 个水合物質点中生成半失水的多聚化合物时，殘余水仍借氧的帮助而联結着，必須从水合物中至少放出 $(n-1)H_2O$ 。在这种情况下，脫水按下列式子进行：



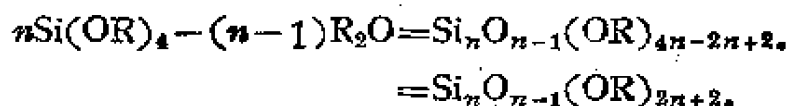
介乎这种最低程度脫水和生成完全酸酐的最高程度脫水之間，应当存在一系列不完全脫水的过渡情况，即由 $nE(OH)_m$ 中脫出 $(n-1)$ 到 $nm/2$ 的水。

当由完全水合物中失去 n 分子、 $(n+1)$ 分子等水时，可以得到一系列相应的多聚失水水合物（系列 A、B、C、D）。

若应用这个理論到硅的有机衍生物的縮合过程上，可得到一系列相应的化合物。由 E·康拉特及其同事們[320]对于四甲氧基硅烷和 K·A·安特里阿諾夫对于四乙氧基硅烷得到的 $Si_nO_{n-1}(OR)_{2n+2}$ 系聚合物，属于最低脫水的取代失水水合物，或属于 A·M·布特列洛夫的 A 系：

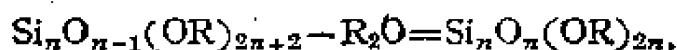


对于正硅酸酯，相应地为：



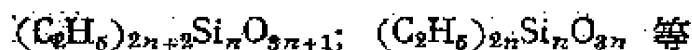
若給 n 以不同数值，可以得到由康拉特、貝赫尔和辛格奈所分离出的全部产物[320]。

但是，如同已經提到的，A·M·布特列洛夫指出：質点的复杂化不仅限于最低脫水，而且可以进一步发展。因此，由 A 系的每一种化合物脫出一分子水或 R_2O ，可以得到 A·M·布特列洛夫的 B 系：



同样地可以得到 C 系： $Si_nO_{n-1}(OR)_{2n+2}$ ，式中 $n = 1, 2, 3$ 等；以及其它系。

在随后的硅有机化合物的工作中，生成該系聚合物的可能性已經由实验証实。当正硅酸酯水解产物以不同程度縮合时，可得到这些化合物，相当于下列通式：



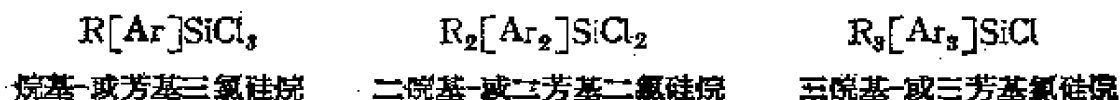
和布特列洛夫系的化合物的式子一样（因为 $R_{2n+2}Si_nO_{3n+1} = Si_nO_{n-1}(OR)_{2n+2}$ 等等）。

多聚失水水合物的生成理論，也包括了正硅酸酯热縮合时所

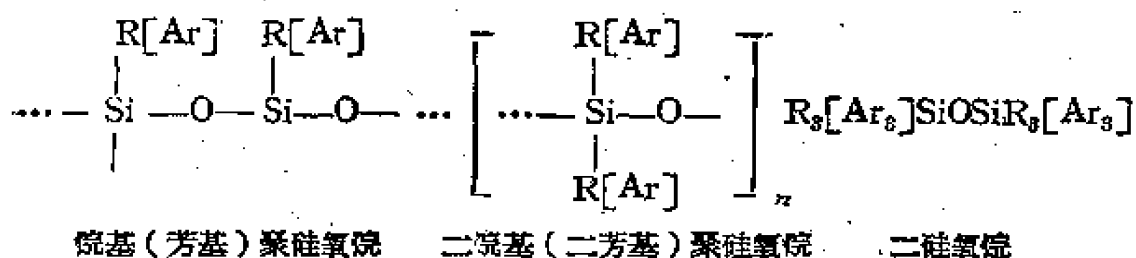
显现的规律性；而在这种情况下，A·M·布特列洛夫所作的聚合产物生成的方式，正反映了热分解的机理。

如果由烷基-或芳基代的卤硅烷出发，则聚合化合物的生成可由下图表明：

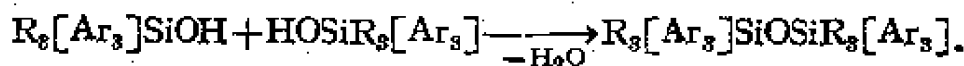
烷基（芳基）氯硅烷



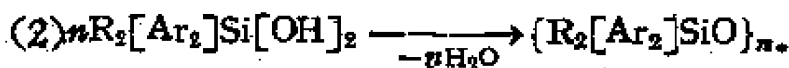
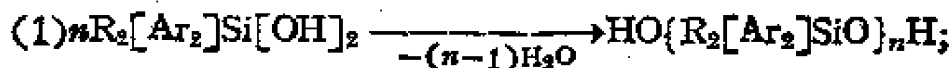
电 解



在本身组份中含有一个羟基的硅醇分子，缩合时生成二聚体，即生成二硅氧烷：



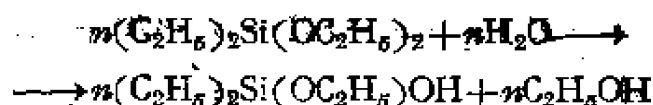
硅二醇缩聚时生成高分子量的线型结构的聚硅氧烷二醇（1）或环状结构的硅氧烷（2）：



硅三醇失水后生成高分子量的具有三度空间格子的产物，后者不溶，且溶解度极小。

烷基烷氧基硅烷水解历程的规律性，同四烷氧基硅烷和烷基芳基取代的卤硅烷一样。

例如，二烷基-或二芳基烷氧基硅烷的水解，相仿于酯的水解(319):



在这种情况下水量和缩合程度间的关系，也可用前面已经介绍过的公式来表示(参阅第179页)。

因此，在目前可以肯定，烷基-和芳基卤硅烷或烷氧基硅烷皂解时所得到的是硅氧烷，而不是象某些学者早先认为的硅烷酸或它们的衍生物。

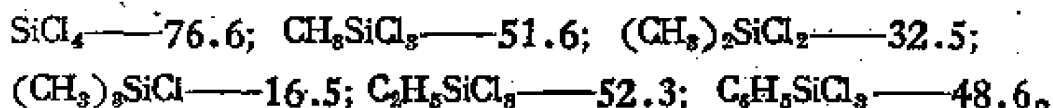
硅烷的含氧衍生物缩合时，硅原子间生成硅醚键的速度，较卤硅烷和烷氧基硅烷皂化反应的速度为小。这种情况具有重大的意义，因为可以借助于改变温度、介质的pH和浓度，使有可能来影响彼此并不完全并行的上述二过程。

各种因素对某些硅有机化合物水解过程的影响，已经由 K·A·安特里阿诺夫等研究过(319)。

用各种单-、二-、三-和四官能团的硅有机化合物配合，可以合成具有多种多样性质的聚硅氧烷，它们的性质和分子量的大小、所得化合物的结构、与硅原子相联的有机基团的性质等有密切关系(324)。

K·A·安特里阿诺夫和 A·C·巴甫洛夫测定了在过量水存在下烷基-和芳基氯硅烷水解的热效应(325)。他们确定，烷基-和芳基氯硅烷水解的热效应，与该硅有机化合物组份中有机基团的数目有关，而和它们的性质实际上并没有什么关系。

例如，发现下列各物水解的热效应依次为(仟卡/克分子):



测量水解反应的热效应(图28)表明：烷基氯硅烷在水中很快水解，生成完全水解的产物。当在非水介质中水不够时，就发生部分(阶段)水解:

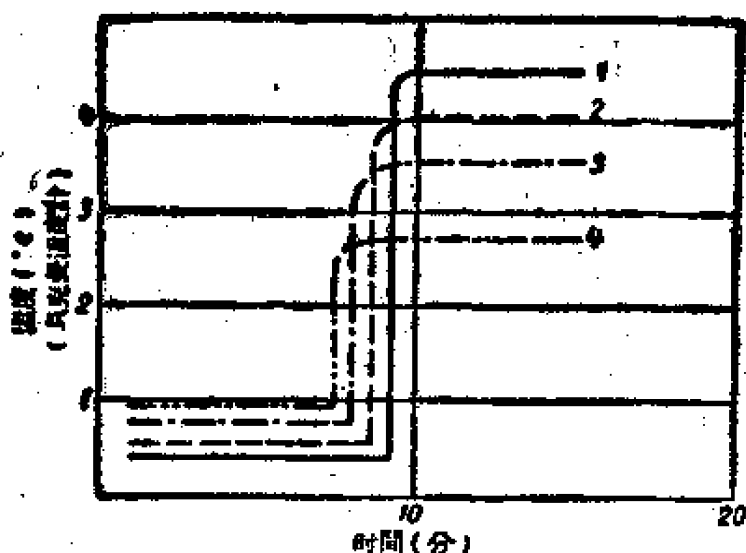
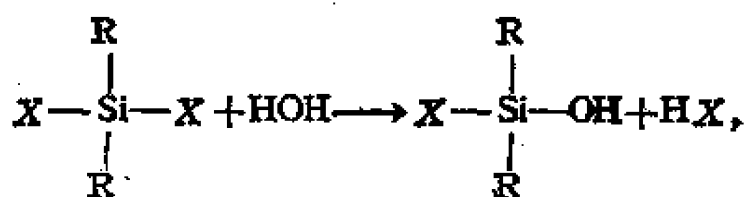
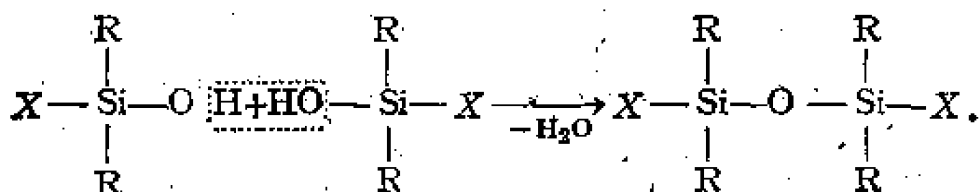


图 28 烷基氯硅烷和四氯化硅水解反应的热效应曲线

1— SiCl_4 ; 2— CH_3SiCl_3 ; 3— $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$; 4— $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2$

同时慢慢缩合，生成硅氧烷(326)：



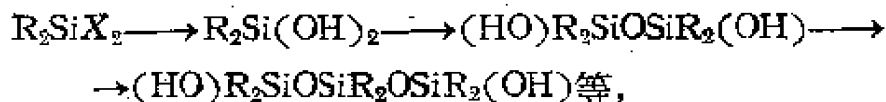
随着聚合物分子量的增长，产物的粘性增大。

部分水解和阶段缩合的过程，最后会导致生成聚硅氧烷。

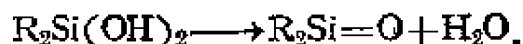
K·A·安特里阿诺夫和H·H·索科洛夫研究了〔327〕通式为 $(\text{R}_2\text{SiO})_n$ 的二烷基聚硅氧烷裂解产物的重量分布谱，发现聚合物进行裂解时还生成二烷基硅酮 R_2SiO 。基于这一点，他们提出了

决定硅有机化合物完全水解并轉变成高分子产物的机理的原則。

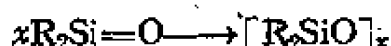
在水介質中生成的不稳定的二烷基硅二醇，既能够发生分子間的縮合反应，生成聚硅氧烷的聚合物：



也能够发生分子內的脫水反应：



二烷基硅酮容易聚合，生成低分子环体的混合物：



或高分子的二烷基聚硅氧烷的混合物：



按照作者的意見，所提出的水解和随后的縮合机理，解釋了聚硅氧烷与有机的高分子化合物相比下所具有的較高的分子多分散性。Г·弗利希、H·馬尔丁和Г·馬尔克〔328, 329〕提出并在研究了二甲基聚硅氧烷物理性質的基础上驗証了他們的假設：綫型聚硅氧烷的大分子具有帶着許多大环的網状結構。他們测定了二甲基聚硅氧烷的分子量、光散射系数、在不同溫度时的粘度、粘度为1,200泊的液体二甲基聚硅氧烷和无色可塑物質溶液的复折射，也攝取了二甲基聚硅氧烷薄膜的偷率射線。由于这些研究，他們指出，液体二甲基聚硅氧烷的分子量在100,000至500,000間，而蜡状的聚合物分子量在500,000到1,000,000間。因为溫度升高时聚合物分解的傾向不大，故可說明它們不太可能由分子間結合力而生成的。

Si—O—Si 鍵的极性，和具有較硬鍵为大的价鍵角数值（約 130° ），可以解釋聚硅氧烷的机械性質。由于上述原因，Si—O 鍵較C—C 鍵的彈性大。这也說明了聚硅氧烷能够生成含有20个硅原子（或更多）的大环。作者还認為在聚硅氧烷中存在着这种由一条鏈上几个鏈节組成的彼此相联結的环。根据这个假設，分子量为800,000的聚硅氧烷，不仅由含有約1,000个 $(CH_3)_2SiO$ 环节的綫型鏈所組成，还含有相当量互相联結的大环。

第五章 硅有机聚合物的性質

§ 1 硅有机聚合物的分类

硅有机聚合物的化学在近年来获得巨大的发展。在许多專論和著作中，闡述了这个有趣領域內科学研究中的最重要結果〔26, 60, 61, 63, 64, 67—70, 109〕。

自从K·A·安特里阿諾夫創議了用硅有机化合物来制取合成树脂的方法以后，这个化学領域开始有了迅速的发展〔116〕。后来，他繼續制得了一系列的硅有机物質。

这些工作的結果发表在許多專論〔26, 63, 69〕、著作〔64, 67〕和論文中〔117, 119, 120, 122, 124, 128, 130, 327, 330, 331〕。

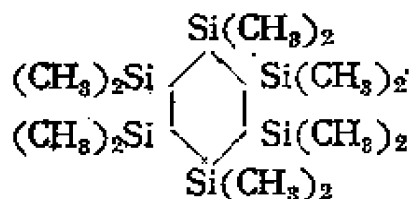
目前，硅有机化合物領域內的生产水平与研究水平有了更加显著的发展。这些化合物的化学与化学工艺学在许多国家中受到重視。

制取含硅醚键为特征的硅有机液体、树脂、彈性体及其他多聚制品，是基于广泛利用烷基-、芳基-、烷氧基卤代硅烷水解产物的縮聚反应。

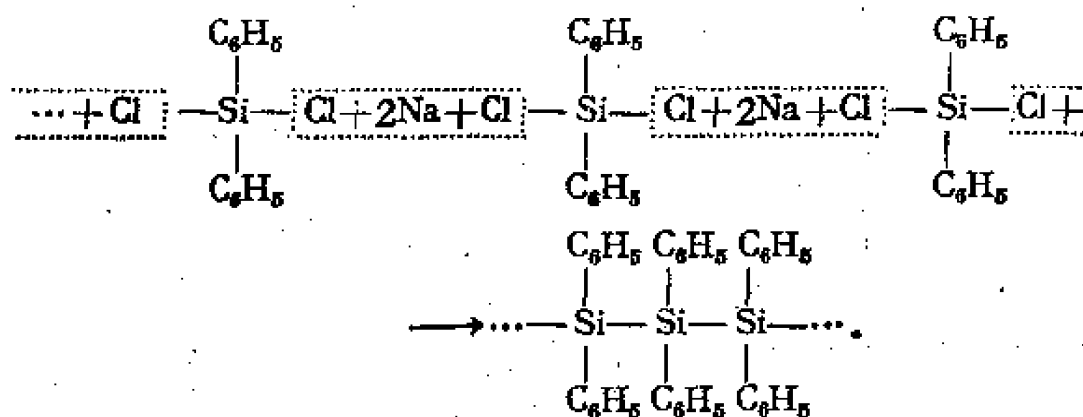
根据硅原子間键的性質，可以将硅有机聚合物分为下列几种类型：

1) 以硅原子彼此直接結合的键 —Si—Si—Si— 为特征的化合物——聚硅烷。

例如：

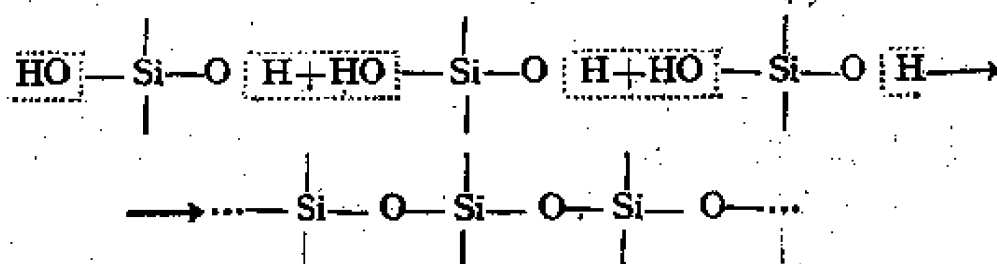


可以用不同方法来制取这些化合物。例如，借助于金属钠使烷基与芳基卤代硅烷缩合：



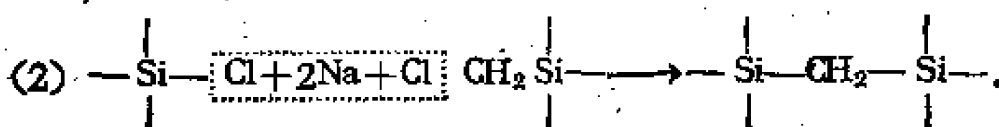
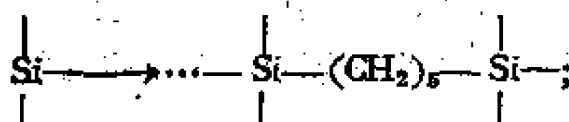
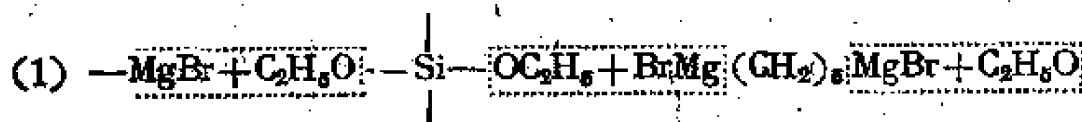
2) 以含 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 键为特征的化合物——聚硅氧烷。

制取聚硅氧烷的基本方法是使硅醇缩聚和共缩聚：



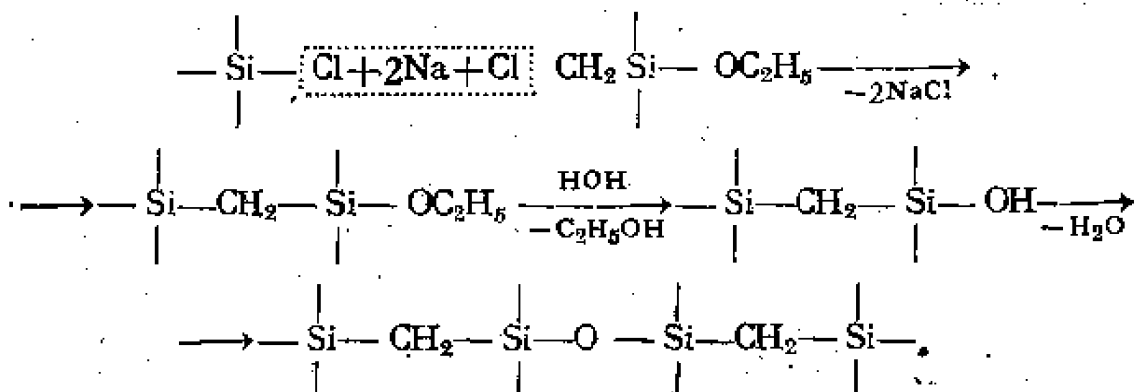
3) 以含 $-\text{Si}-\text{C}-\text{Si}-$ 键为特征的化合物。

由二烷基（芳基）二卤代硅烷或二烷基（芳基）二烷氧基硅烷与二镁有机化合物的缩合（1），或由卤代硅烷和卤代烷基硅烷与金属钠的缩合（2）来制取这类化合物：



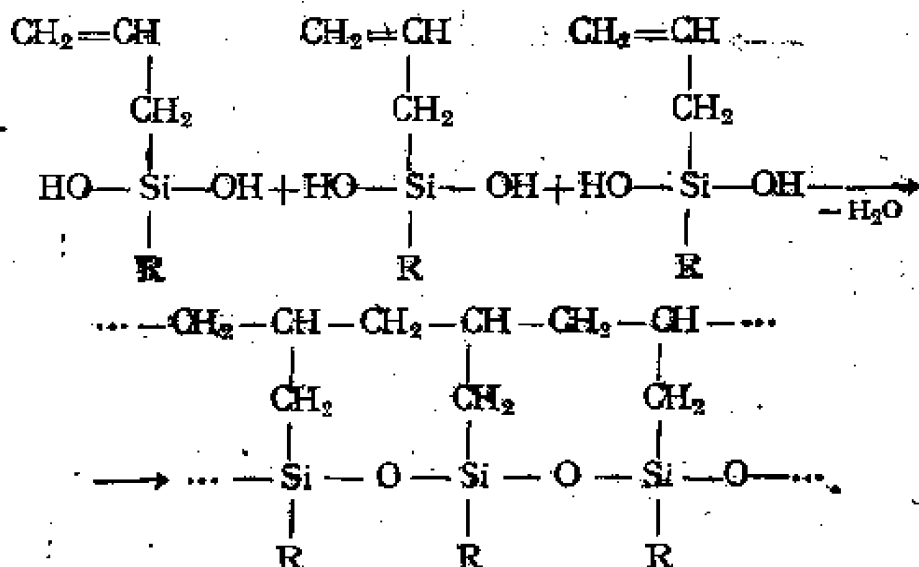
4) 以含有 $\begin{array}{c} | \\ \text{—Si—C—Si—O—} \\ | \quad | \quad | \end{array}$ 键为特征的化合物。

将烷基(芳基)卤代硅烷和 α -卤代烷基二芳基烷氧基硅烷用金属钠缩合, 再将缩合产物水解并使所得硅氧烷进一步缩合, 就可制得这类化合物:



5) 以含有 $\begin{array}{c} | \quad | \quad | \\ \text{—C—C—C—} \\ | \quad | \quad | \end{array}$ 键及 $\begin{array}{c} | \\ \text{—Si—O—Si—} \\ | \end{array}$ 键为特征的化合物。

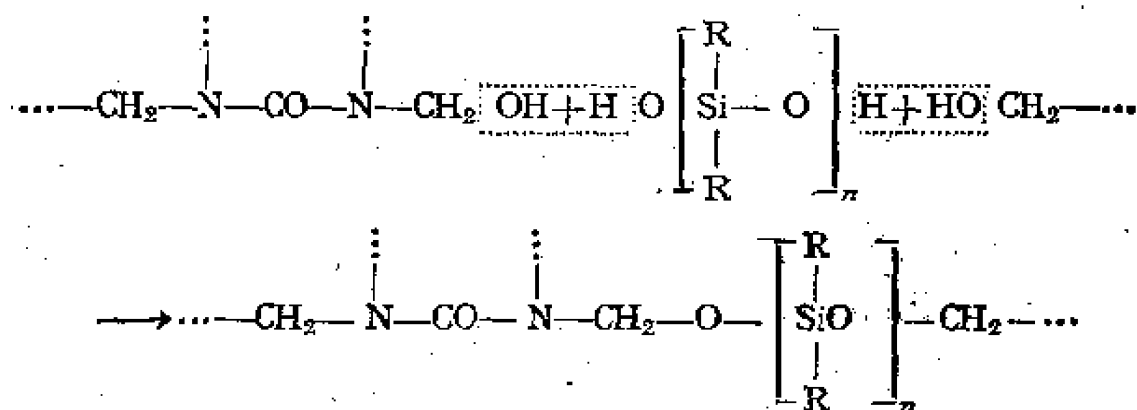
将硅有机化合物单体缩合和共聚, 可制得这类化合物:



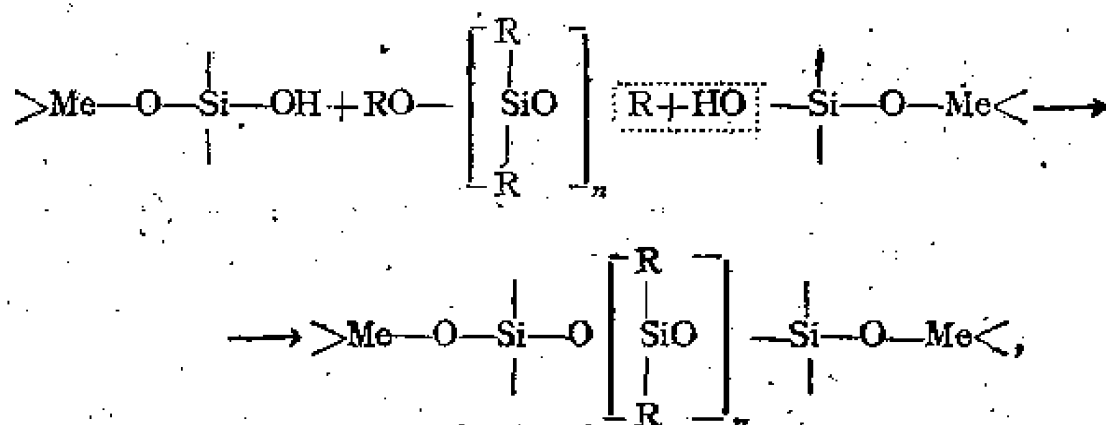
6) 既含有普通有机聚合物的键(332)也含有聚硅醚键(151)为特征的化合物。

将有机物质和硅有机化合物结合起来, 就可制得这类化合物。作为起始的化合物, 可以采用各种不同有机物的聚合与缩聚

的产物。起始的硅有机化合物通常是烷氧基硅烷、烷基-和芳基烷氧基硅烷、烷基-和芳基卤代硅烷、烷基-和芳基硅醇、烯基硅烷和其它单体与聚合体硅有机化合物〔109, 151〕。



7) 既含有无机化合物(如硅酸盐)的键, 也含有硅醚键为特征的化合物〔109, 166, 333, 334〕:

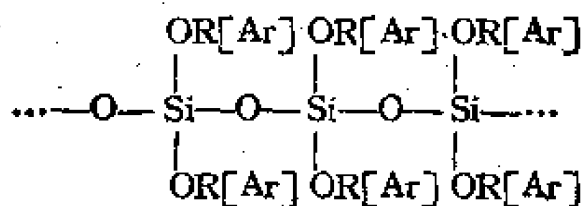


式中 Me 为三价金属, 例如铝。

将各种单体与聚合体硅有机化合物和无机物质结合起来, 就可制得这些化合物。

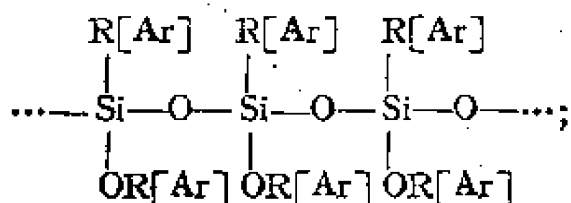
根据与硅原子相联的基团的性质, 也可以将重要的高分子硅有机化合物作如下的分类〔335〕:

(1) 正硅酸酯的衍生物:

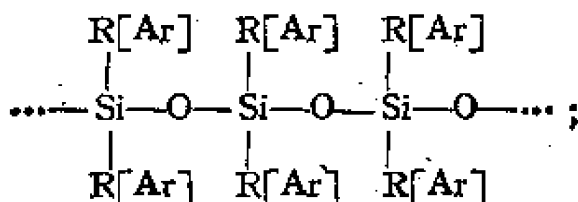


式中 R, Ar 为碳氢基团。

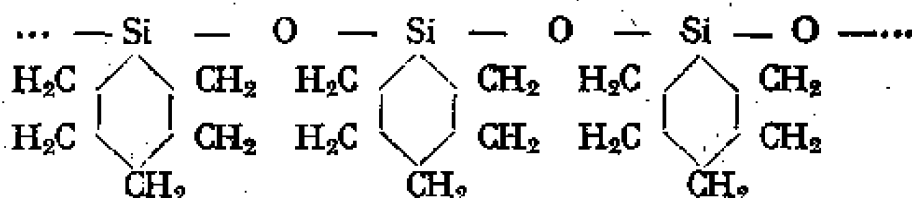
(2) 正硅酸的烷基或芳基-代酯衍生物:



(3) 正硅酸酯、硅二醇、硅二胺及硅烷二卤化物等的二烷基或二芳基代衍生物:

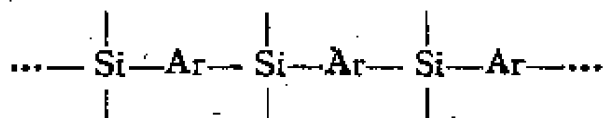


(4) 正硅酸酯、硅烷二卤化物和含二价基团的硅二醇的二代衍生物:



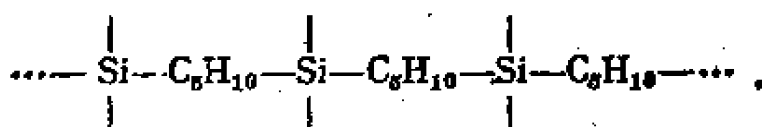
在所有上述的几类化合物中, 硅原子彼此间都依靠氧原子来联结。

(5) 硅原子彼此用二价基团来联结的硅有机化合物:

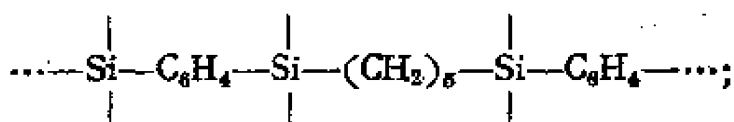


在这种情况下, 高分子硅有机化合物是缩合作用的产物, 其中存在亚甲基, 聚亚甲基, 苯撑基, 二苯撑基, 苯撑氧基等基团。

例如:

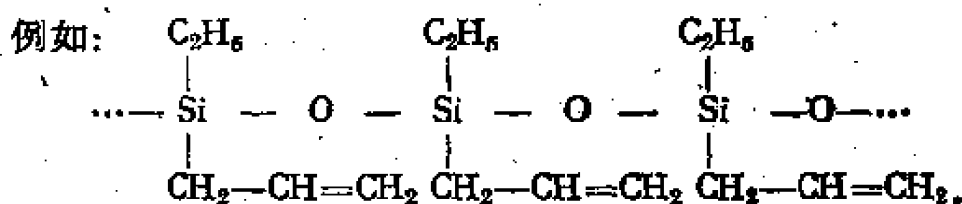


上述基团可以是同一的，也可以是不同的。例如，其中有一个氨基基团是聚亚甲基，而另一个是苯撑基：



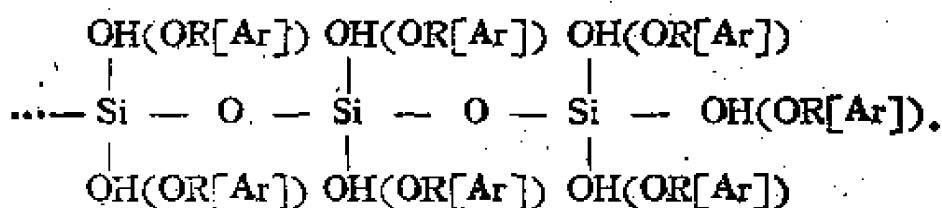
(6) 硅原子与不同特性的基团相联系的高分子硅有机化合物。

引入至高分子硅有机化合物组成中的基团，可以是饱和的或不饱和的，可以是低分子的或高分子的，可以是简单的，也可以是复杂的。

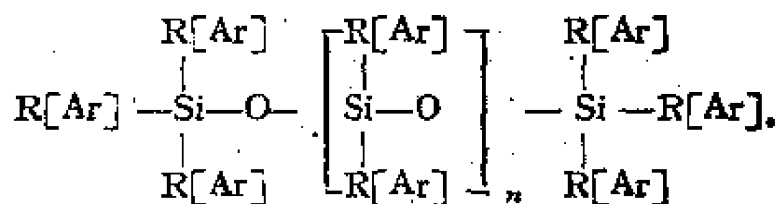


根据分子的结构，以含硅醚键为特征的重要硅有机化合物，也可以作如下的分类。

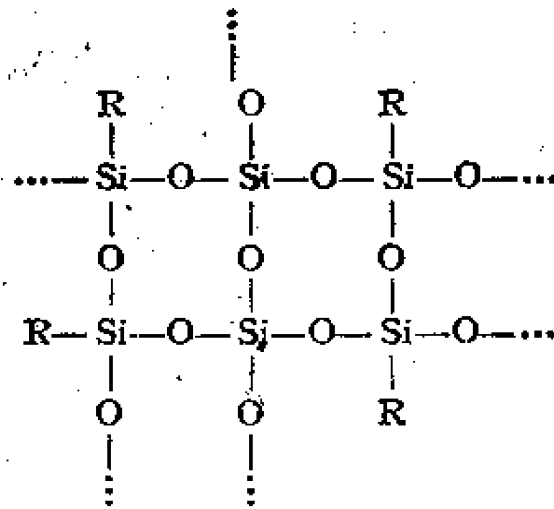
1) 能够作进一步缩合反应的线型聚合物：



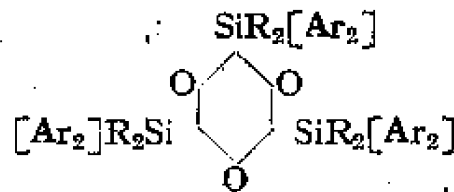
2) 不能再进行缩合反应的线型聚合物：



3) 以网状结构为特征的聚合物：



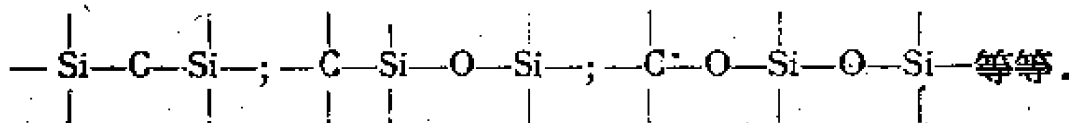
4) 环状聚合物:



5) 具有更复杂结构的聚合物。

上述諸类型的硅有机聚合物具有巨大的实际意义。它們具有許多宝贵的物理化学性質。

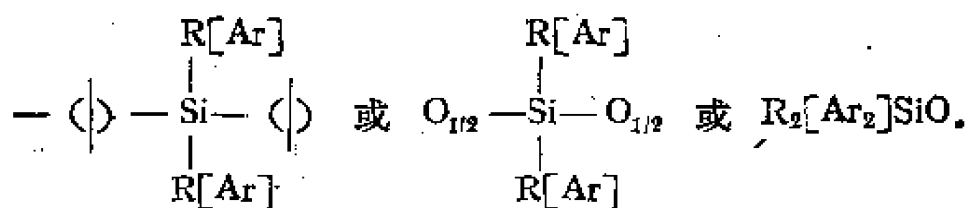
在寻求具有特殊性質的新的硅有机化合物方面，近年来全世界都在合成含有硅醚键及其他原子团的硅有机化合物領域内进行着研究，例如：



以含有硅醚键为特征的硅有机化合物，如同前述，由烷基（芳基）氯硅烷及烷氧基硅烷的水解并将水解所得硅醇再行縮聚而制得。

依赖于起始物料及反应进行的条件，其縮聚作用可以得到不同結果，生成綫型縮聚的产物，或环状化合物，或具有網状空間结构的聚合物。

对于二烷基（二芳基）硅二醇（双官能团化合物）縮聚所得的聚合物，用标记 D_n 来表示； D 的意义如下：



硅二醇縮聚时所生成的綫型聚合物分子的末端基团，含有OH基。

以OH基結尾的 D_n 鏈，在进一步縮聚时能互相結合起来，以致使它們的分子量增大。因此，为使所得聚合物的性質稳定，須將末端基团改为不活潑的。为此，可应用三烷基（芳基）硅氧基，这就是說，用單官能团 M ，例如三甲基硅氧基 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ ，它可以使 D_n 鏈的末端基团封断。这样所得的聚合物变得对溫度和氧化剂的作用就格外稳定。如在末端具有二个三烷基（芳基）硅氧基的 D_n 鏈，即 MD_nM ，是油状液体。

例如：



类似的化合物，其 $\frac{\text{CH}_3}{\text{Si}}$ 比大于 2。

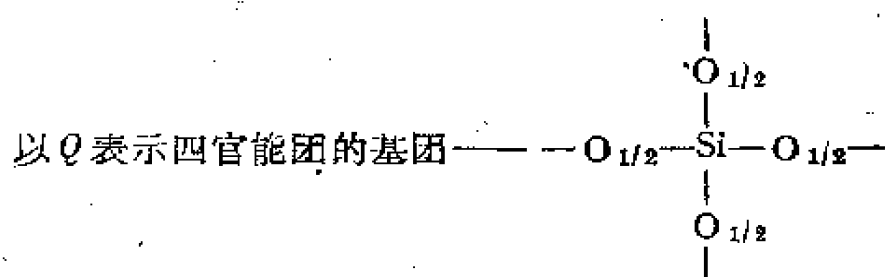
在二烷基（二芳基）硅二醇縮聚时，除了有綫型縮聚的产物外，还生成大量的 $[\text{R}_2(\text{Ar}_2)\text{SiO}]_n$ 类型的环状聚合物 D_n ，其中 $\frac{\text{R}}{\text{Si}}$ 比等于 2。

环状聚合物和綫型聚合物相比，具有較大的密度与粘度。

具有聚硅氧烷結構的高分子硅有机化合物，若其組成成为 $\text{R}(\text{Ar})\text{Si}(\text{OH})_3$ 类型的三官能团化合物，則以标记 T_n 表示之。

通常，由 D_n 組成的長鏈，包含几万个單体 D 的，是彈性体。

这种化合物，其 $\frac{\text{CH}_3}{\text{Si}}$ 比等于 2。



由 D 、 T 与 Q 组成的化合物，在缩聚时生成具有网状空间结构和高分子量的聚合产物。这类化合物的 $\frac{\text{CH}_3}{\text{Si}}$ 比小于 2，是树脂。

$\frac{\text{CH}_3}{\text{Si}}$ 比等于 1.2—1.5 的树脂是无色固态物质； $\frac{\text{CH}_3}{\text{Si}}$ 比小于 1.2 时为糖蜜状物质；当 $\frac{\text{CH}_3}{\text{Si}}$ 比大于 1.5—1.7 时为油状物，但在受热时慢慢固化。

因此，由单官能团 (M)、双官能团 (D)、三官能团 (T) 和四官能团 (Q) 化合物的一定配合，可以生成下列几种基本类型的聚合物：

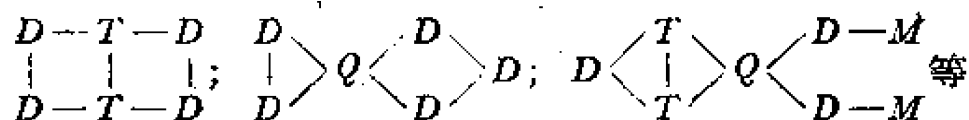
$M-M$ 或 M_2 ——二硅氧烷的衍生物 —— 常为**体液**；

D_n ——环状聚合物 ——**油状液体**；

D_n ——高分子量的线型聚合物 ——**弹性体**；

$M-D_n-M$ ——具有封断端基的线型聚合物 ——**有机硅油**，

聚硅氧烷液体；

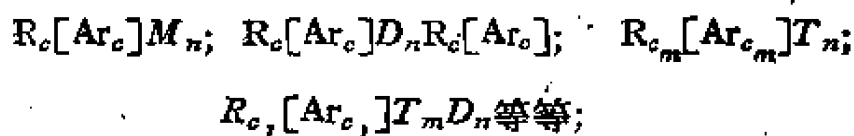


等 ——**低分子油状液体**；

$T_n, M_l T_m D_n$ 和 $M_l T_m Q_n$ 等等 ——**网状空间结构的高分子化合物 —— 树脂**。

除了上述的所谓纯硅有机化合物（以含有硅氧烷基团为特征）以外，由有机及无机物质与各种硅有机衍生物相结合而得的许多其它含硅化合物，也已经被合成了。

类似的硅有机化合物相当于下列通式：



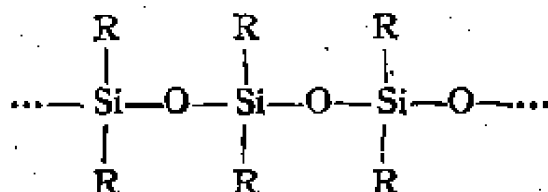
上列式中 R_c 与 Ar_c 为各种复杂基团。

关于合成这些化合物的基本原则的探讨,是由苏联学者们完成的(26, 109, 147, 154, 157—165)。

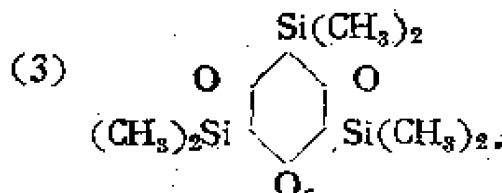
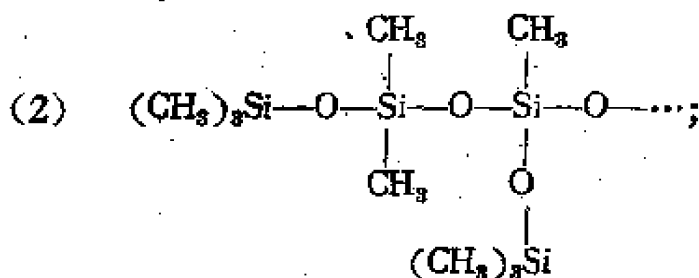
§ 2 硅有机油或聚硅氧烷液体

如同前述,硅有机油按其组成和结构而言,是 MD_nM 类型或 D_n 类型的聚合物,相当于通式: $R_3SiO(SiR_2O)_nSiR_3$ 和 $(R_2SiO)_n$ 。

硅有机油分子中含有由硅原子和氧原子交替相联的键所组成的链或环。硅原子本身则与有机基团相联结:



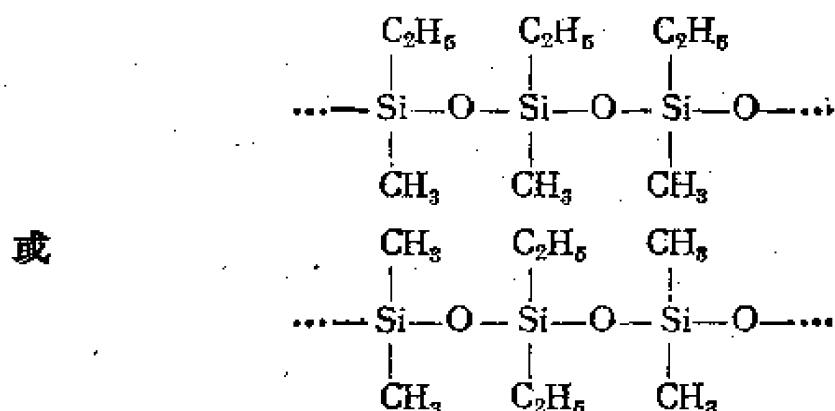
硅有机油分子有链型的(1)、枝链型的(2)和环状结构的(3):



因此,若不考虑末端基团,可以把硅有机油看作主要是不断重复的 R_2SiO 、 R'_2SiO 等基本环节的化合物;而 R 与 R' 可以是相同的或不同的碳氢基团。

相当于 $R_3\text{SiO}(\text{SiR}_2\text{O})_n\text{SiR}_3$ 式的类似的硅有机油, $\frac{R}{\text{Si}}$ 比大于 2, 而 $(\text{R}_2\text{SiO})_n$ 的 $\frac{R}{\text{Si}}$ 比等于 2。

例如, 对于组成中含有甲基和乙基碳氢基团的聚硅氧烷液体, 其分子结构可能如下(68):



硅有机油分子的结构和它的起始物料及合成过程的条件有关。

硅油本身的性能, 不仅与其组成有关, 还和硅有机聚合物的结构有关。例如, 当以二甲基二氯硅烷水解并缩聚水解产物来制取最简单的二甲基聚硅氧烷时, 会生成约一半的环状二甲基聚硅氧烷 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_n$; 而后者在温度 200°C 及 1 毫米压力下可自油中蒸馏出来(61)。

对这种环状聚硅氧烷研究后证明, 其中最多的是四聚体—— D_4 —— $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_4$ 。

所得环状聚硅氧烷的数量比, 可见下列数据(191, 336):

D_3 ——六甲基环三聚硅氧烷 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_3$ ——0.5%;

D_4 ——八甲基环四聚硅氧烷 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_4$ ——42%;

D_5 ——十甲基环五聚硅氧烷 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_5$ ——7%;

D_6 ——十二甲基环六聚硅氧烷 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_6$ ——1.6%。

其中也有高级环状聚硅氧烷, 所馏出的九聚体 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_9$ 约占 1%; 而馏余残留物为 $\text{HO}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 类型的高

分子硅二醇——48%。

在氮氛中及溫度400—600°C下将这殘留物热分解，还可能額外地得到三聚体 D_3 —— $[(CH_3)_2SiO]_3$ （体积的一半）和四聚体 D_4 —— $[(CH_3)_2SiO]_4$ 的混合物，此时殘留下来的高級环状聚合体的混合物。

物理性質：硅有机油或聚硅氧烷液体是无色油状物質，具有相当低的凝固溫度；它的特点是粘度随溫度的改变較小。并且热稳定性較高[68, 337—339]。

在表21与22中，列有某些环状(D_n)的及相应的綫型(MeD_nMe)硅有机聚合体的物理常数。

D_n —— $[(CH_3)_2SiO]_n$ 类型的某些环状
硅有机液体的物理常数

表 21

分子式 D_n	溫度 (°C)		比 重	以厘斯托 (сантистокс) 为单位的粘度	
	沸 点	凝固点		溫度在 38°C时	溫度在 99.7°C时
D_3 —— $[(CH_3)_2SiO]_3$	134	64	0.9558	—	—
D_4 —— $[(CH_3)_2SiO]_4$	175	17.5	0.9558	1.69	0.7
D_5 —— $[(CH_3)_2SiO]_5$	210	-38	0.9593	2.94	1.14
D_6 —— $[(CH_3)_2SiO]_6$	245	-3	0.9672	5.10	1.75
D_7 —— $[(CH_3)_2SiO]_7$	147 (20毫米)	-32	0.9664	7.8	2.79

对比了表21和22中的常数后，可以看出，环状聚合物与相应的綫型聚合物相比，具有較大的比重和粘度；同时，环状聚合物的粘度随着分子量的增大而改变的程度，要比它的綫型类似体为甚。綫型聚合物的沸点，高于分子中有相同数目硅原子的环状物沸点；而凝固溫度却相反，綫型聚合物的凝固点远較其相应的环状类似体为低。粘度随溫度及分子中硅原子数的改变而改变的程度，环状聚合体要比綫型聚合体大得多。同时，环状化合物的蒸汽压也比相应的綫型聚合物的蒸汽压为高。



类型的某些链型硅有机液体的物理常数 表 22

分子式 ϕ	温度 ($^{\circ}\text{C}$)		比重	以恩斯托(сантис-окс)为单位的粘度	
	沸点	凝固点		温度在 38°C 时	温度在 99.7°C 时
$M-D-M-(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	153	-80	0.8200	0.703	0.373
$M-D_2-M-(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	194	-70	0.8536	1.09	0.541
$M-D_3-M-(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (毫米)	229(710)	-80	0.8755	1.5	0.716
$M-D_4-M-(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (毫米)	142(20)	-100	0.8910	1.91	0.883
$M-D_5-M-(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (毫米)	165.2(20)	—	0.9110	2.58	1.15
$M-D_6-M-(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_6\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (毫米)	185.6(20)	—	0.9130	2.87	1.26
$M-D_7-M-(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_7\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (毫米)	172.5(4.9)	—	0.9180	3.38	1.47

基于聚合物的上述特点,为了使硅有机油具有所需要的性质,务宜避免生成环状聚合物。因此尽可能要求形成更多的高沸点且具有封断末端的高分子硅

氧烷链的链型聚合物。这些硅有机油具有宝贵的技术性质。它们和最好的石油类润滑油相比,具有最低的凝固温度和最小的粘度,很少随温度的升降而改变其粘度(图29)。它们应用在不能用石油质润滑油的场合下。

上述的化合物十分稳定,在高温下不分解,它们的特点是链的末端不能再进一步发生缩聚作用。这使得有可能把它

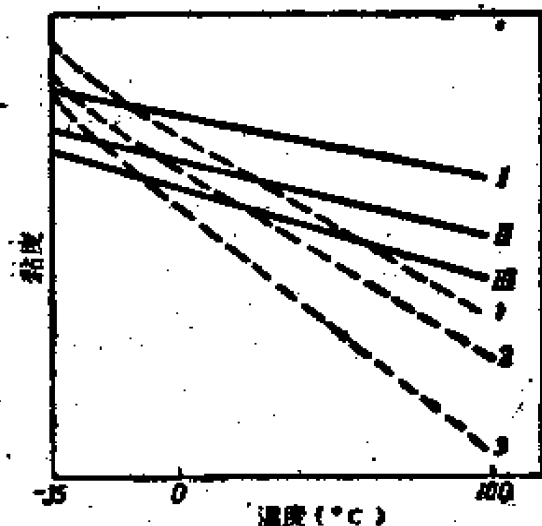


图 29 有机硅油 (I、II、III) 和普通石油类油 (1, 2, 3) 的粘度变化与温度的关系

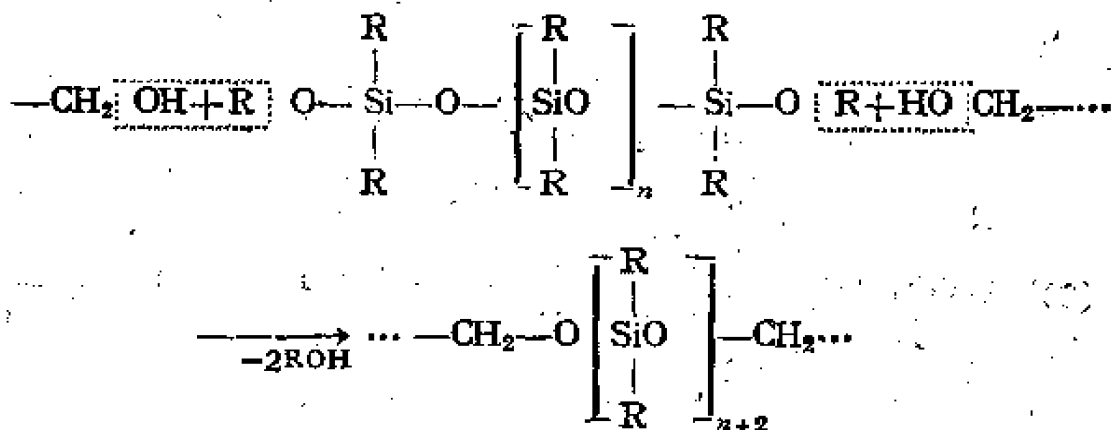
們用作涂料或作为对热稳定、在温度剧烈变动时粘度不变、对许多试剂表现惰性且不腐蚀金属的液体。如果把它们加入到普通润滑油中，能够改善其性能。

特别是，带有三甲基硅烷基封端基的聚二甲基硅氧烷油，具有下列性质：冻结温度低于 -60°C ；闪火温度高于 200°C ；介电常数2.58；容积阻抗 $7.9 \times 10^{14} \text{ohm-cm}$ 。

这种油溶于苯、甲苯、四氯化碳、氯仿和醚中；它对金属没有腐蚀作用，它的粘度随温度而变化的曲线较平。当温度从 $+100^{\circ}\text{C}$ 剧烈下降至 -60°C 时，聚二甲基硅氧烷液体的粘度大约增加了50倍，这个数值小于任一种石油类油在同样条件下粘度所增加的倍数。

化学性质：硅有机油具有相当高的热稳定性和化学稳定性。对普通有机化合物有作用的大多数化学试剂，对它们却没有反应。但是在一定条件下，这种类型的硅有机聚合物能够发生下列的化学反应。

1) 含有与硅原子直接相联的卤素、OH、OR、 NH_2 和其他原子或基团的聚合物，能够和含有活性官能团的有机化合物进行双重交换反应：



2) 当受热到 400°C 以上时，聚硅氧烷液体发生热分解，生成较低分子量的产物。

在组成中有氢氧基或烷氧基的液体，热分解时放出水和二乙基醚。有碘存在时，热分解更快(336)，而且发生热分解的温度

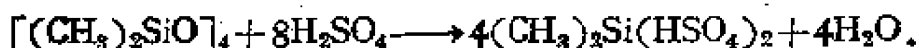
更低，其分解产物主要由三聚体 D_3 和四聚体 D_4 所組成。

有趣的是，無論在水解过程中或热分解过程中，甲基和硅原子間的鍵总不会遭到破坏，而甲基甚至在高溫下也不脫落下来。

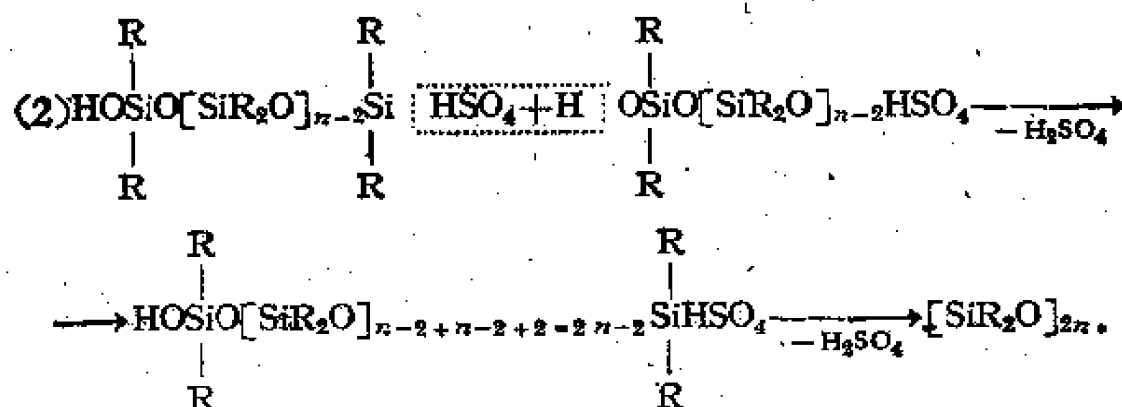
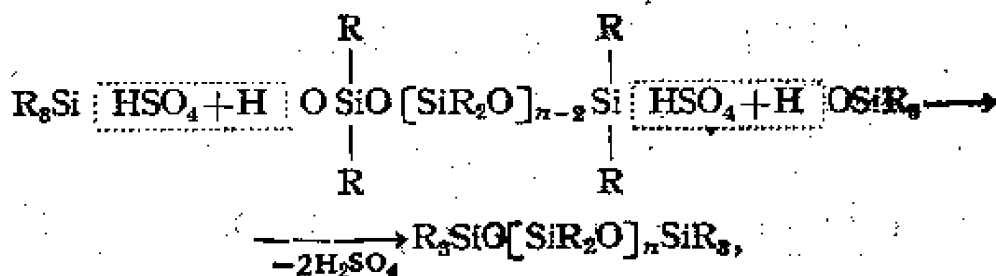
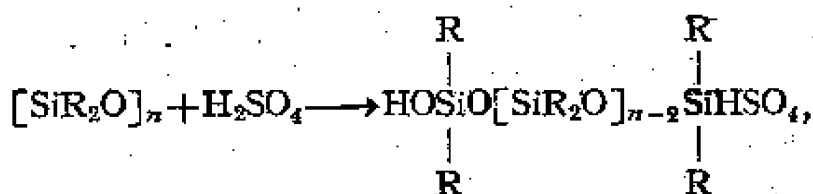
3) 当以硫酸作用时，聚硅氧烷液体会发生化学变化。

例如，将环聚硅氧烷和重量为其10%的硫酸混合，擱置24小时，再以水稀釋，生成硫酸硅有机酯： $(R_3Si)_2SO_4$ 和 $R_2Si(HSO_4)_2$ 。

这个反应是基于硫酸能够破坏Si—O鍵(340—341)：



烷基聚硅氧烷的这个性質，在实际上用来使环状聚硅氧烷轉变为綫型的(1)和分子量更高的(2)：

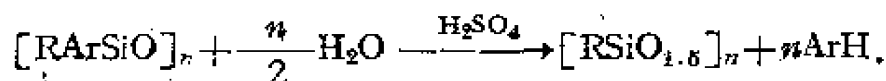


低分子环状聚合体向分子量更高方向的这种逐步轉变，最后

导致生成更大分子量的聚硅氧烷。

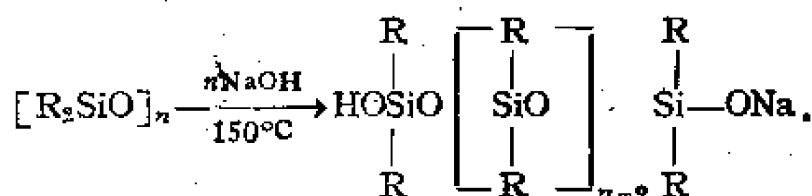
为了控制缩聚过程，把它们置于惰性溶剂的介质中。

当以硫酸作用时，烷基芳基聚硅氧烷和芳基聚硅氧烷部分地或全部地放出芳香基(342)：

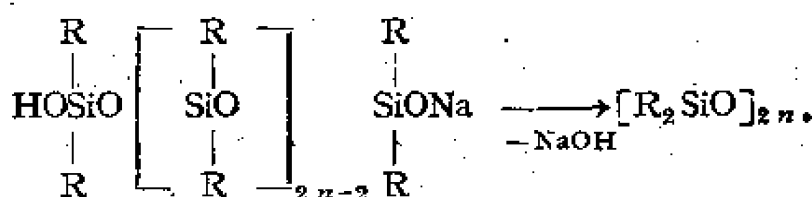


由上列反应式可知，此时 D_n 类型的聚合体转变为 T_n -化合物。

4) 当加热至 $100-140^\circ\text{C}$ 时，硷也和聚硅氧烷液体发生作用：

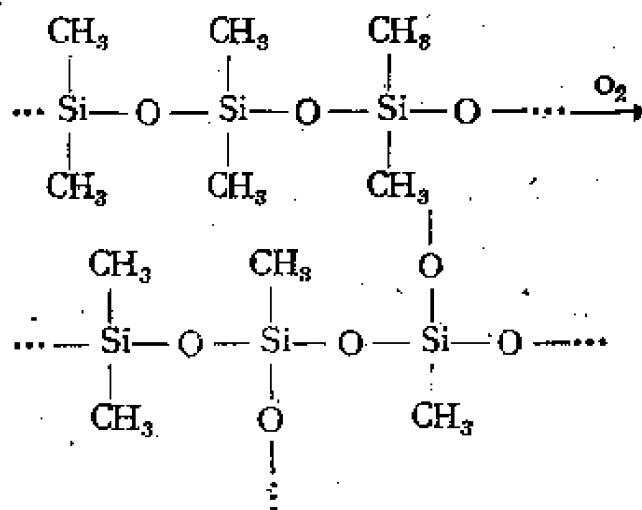


进一步发生缩聚作用：



在烷基芳基聚硅氧烷和芳基聚硅氧烷中，芳基和硅原子间的键，在和硷作用时比在和硫酸作用时来得更稳定些。

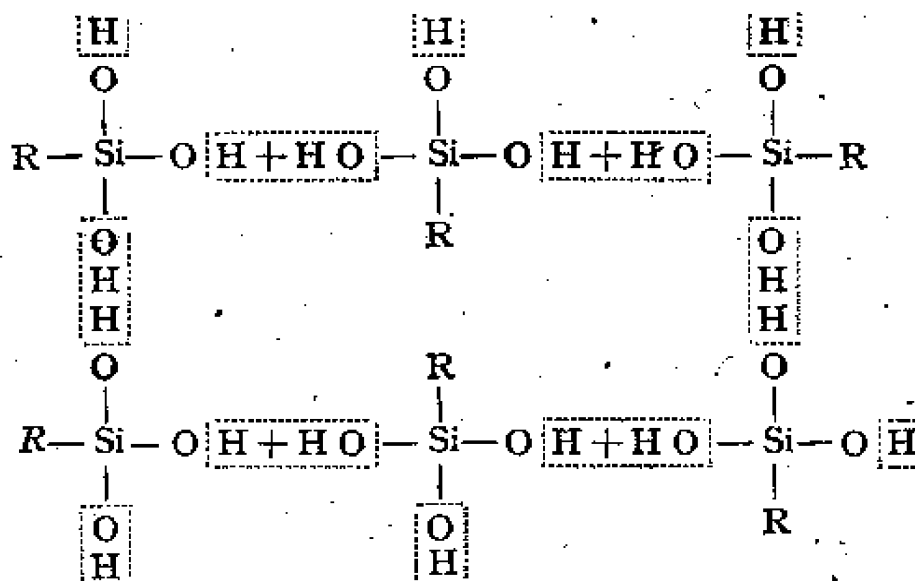
5) 在高温下，氧能够氧化聚硅氧烷液体中的有机基。这个过程伴随着生成额外的硅醚键：



§ 3 硅有机树脂

硅有机树脂，按其结构而言，属于 T_n 类型的聚合物并相当于通式 $(RSiO_{1.5})_n$ ，也就是说，它们以网状或空间结构为特征。它们的 $\frac{R}{Si}$ 比小于2。对于网状结构比较发展的树脂，这个比值就达到最小而接近为1。这种树脂是最热固性的，也就是说，当加热时它们不可逆地转变为不熔和不溶状态。对所得硅有机树脂性质的主要影响因素是聚合体的结构和缩合程度。随着缩合程度的增加，树脂的溶解度（在有机溶剂中）渐趋减小。

硅有机树脂分子生成网状或空间结构，可以由三官能团的 T -化合物（如 $RSi(OH)_3$ 型）在三个方向上（图1与3中四面体， a 、 b 、 c 顶端的方向）的缩聚作用来解释：



对于双官能团的 D -化合物（如 $R_2Si(OH)_2$ 型），缩聚的可能性被限制在二个方向上（在四面体的 a 、 b 顶向或 a 、 c 顶向上）。这就导致了线型分子或封闭（环状）分子的生成。

为了要使得双官能团化合物的缩聚产物转变为三度结构所具有的不溶特性的产物，必须设法生成新的硅醚键，使二烷基聚硅氧烷的烷基在 $200^\circ C$ 以上时氧化：

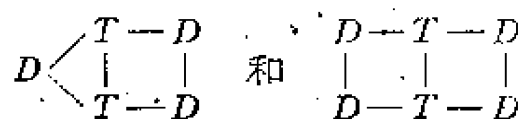
芳基聚硅氧烷树脂明显地不同于烷基聚硅氧烷树脂。例如，二苯基硅二醇—— $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ 在酸或硷的影响下，很容易生成硅醚键。此时所得高分子量的聚二苯基硅氧烷是对氧化作用非常稳定的脆性玻璃态物质。在强的无机酸作用下，它们失去苯基。在二苯基二氯硅烷水解前，将苯基预先加以氯化〔308〕，能够生成不牢固的、有粘性而不易燃烧的树脂。

二甲苯基的、萘基的及类似的聚硅氧烷树脂是热塑性的，脆而有粘性。用不同的取代基，可以得到互相不同而有特殊性质的许多种聚硅氧烷树脂。应当指出，即使有同一 $\frac{R}{Si}$ 比值的树脂，也可因不同方法而制得在物理性质上彼此差别很大的树脂。

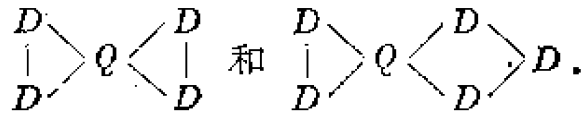
化学性质：硅有机树脂具有相当高的热稳定性与化学稳定性。对一般有机树脂有作用的大多数化学试剂，对它们都没有反应。它们对水稳定，即使在加热时对水也无显著作用。在高温下，甚至达到200—250°C时，空气中的氧也不能氧化硅有机树脂。但是，如同硅有机油和硅有机液体一样，在一定条件下，当受到强烈的化学试剂影响时，它们也发生重要的变化。

特别是，树脂缩聚的起始产物中含有直接和硅原子相联的卤素、OH和OR基等的树脂，就能和含有活性官能团的有机化合物在一定条件下进行双重交换反应（和硅有机油相仿，参阅前文）。

当加热时，它们发生深刻的变化，并且变为热活性的固体产物。在缺乏氧的情况下，当继续加热时，导致硅有机树脂的解聚，并且伴随着甲基聚硅氧烷重新组合成具有简单结构化合物的作用〔192〕。例如，D-、T-、与Q-化合物的共缩合产物在氮气流中加热到300°C时，不发生解聚作用；但是在350—450°C范围内，就生成流动性的低分子油状液体，其结构相当于下列二式：

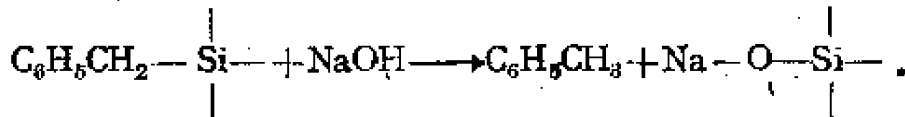


D -和 Q -化合物的共縮合产物在 $400-600^{\circ}\text{C}$ 范围内发生解聚作用, 同时生成下列类型的不太复杂的聚合物:



重要的是, 硅有机树脂和有机树脂相反, 它分解时不生成碳。这种情况在电工技术和无线电技术上具有重大意义〔343〕。当以濃硫酸作用于硅有机树脂, 特别是作用于芳基硅树脂时, 树脂中的碳氢基团脱落; 此时 $\frac{R}{Si}$ 比值大大减小。发烟硫酸能氧化硅有机树脂, 生成 SiO_2 。强硷在加热时能逐渐破坏硅有机树脂,

尤其是芳基聚硅氧烷更易被破坏〔115〕。例如, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{Si}-$ 键在硷作用下分解, 生成甲苯:



对空气中的氧, 硅有机树脂是稳定的。在高温时氧的氧化作用, 最后导致生成 SiO_2 和 CO_2 。

§4 硅有机橡胶

将很純的二甲基二氯硅烷水解, 再将水解产物縮合, 并在加热情况下以空气中的氧氧化所生成的硅有机聚合体, 可以制得具有綫型结构而在加热与氧化时生成縫合交联键的高分子彈性化合物。这种化合物在分子中含有上万个硅原子。彈性体的性質决定于分子中键的長度和交联键的数目。随着聚合物键的縮短和交联键数目的增加, 彈性下降。将彈性体和无机填料在催化剂存在下和高温时置軋輾上混合, 可制得类橡胶的制品, 称为硅有机橡胶或硅氧烷橡胶。在这种情况下, 作为矿物性填料, 应用中性的金属氧化物, 二氧化硅等等。

硅有机橡胶具有天然橡胶的許多物理性質, 然而按其化学性

質而言，既不同于天然橡胶，也和普通类型的合成橡胶完全不同。天然橡胶和普通的合成橡胶分子，都是由彼此以第一价力相联结的碳原子长键所组成，而硅有机橡胶的主要分子系由彼此相间的硅原子和氧原子的键所组成。

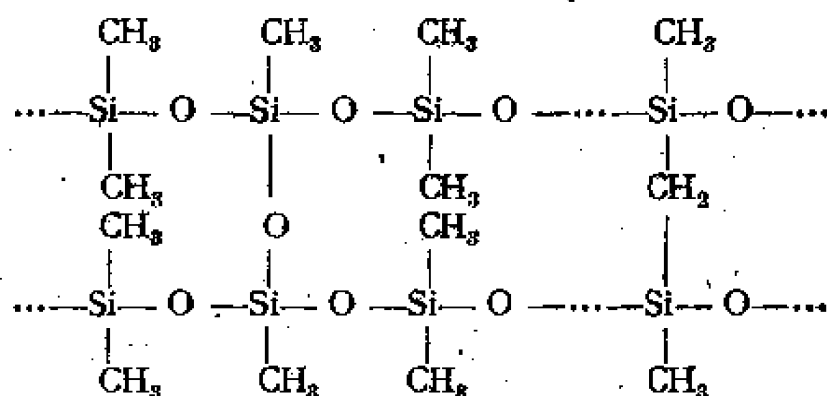
根据起始产物的缩合程度，可以制得不同类型的硅有机橡胶——从软的和弹性的到类似于硬橡胶的固体。

在硅有机橡胶中，没有不饱和键，因此通常的硫化方法对它们不适用。在这种情况下，硅有机橡胶制品的硫化，就以加压蒸汽来进行。

由不含 T-化合物的二甲基二氯硅烷水解所得的二甲基硅二醇的缩合，可以得到含二个和二个以上 $(CH_3)_2SiO$ 键节的聚合物，但还不是弹性体。将二甲基二氯硅烷的水解产物和少量的氯化铁、硫酸、苛性钠共热，并随后将这些物质从所生成的聚合物中洗去，可成功地把聚合物转变为弹性体。

加热，通入空气并加入过氧化苯甲酰、铅或汞的氧化物，能够生成弹性凝胶并能改善硅有机橡胶的物理性能(344)。

上述这些情况表明，硅有机橡胶的分子是借助于额外的横向硅醚键或甲基被氧化时生成的亚甲基键而缝合的硅醚链所构成：



由双官能团缩合而得的弹性体分子量，曾经是长期争论的对象。当 D·B·斯各脱(345)测定了典型的硅有机弹性体五个级份的分子量(表23)以后，明白地指出，硅有机橡胶的分子大于一般的有机弹性体分子。从二甲基聚硅氧烷弹性体在醋酸乙酯的溶

液中，使各級份按照分子量減小的程序析出。為此目的，把丙酮逐漸加至上述彈性體的醋酸乙酯溶液中，再根據各級份稀溶液的滲透壓力，用動態法測定了分子量。

聚二甲基硅氧烷彈性體的分子量

表 23

級份號數	聚合體含量%	平均分子量
1	17	2800000
2	14	1500000
3	18	610000
4	27	290000
5	15	大多小於290000

A·Я·柯洛列夫和K·A·安特里阿諾夫等〔346〕也測定了聚二甲基硅氧烷五個級份的分子量和特性粘數。此時由苯溶液中先後沉淀來進行分級。利用M·П·哈金斯的公式〔347〕，他們得到了下列數據（表24）。

聚二甲基硅氧烷各級份的分子量和特性粘度

表 24

類別和級份的名稱	分子量	特性粘度
I（有彈性的）	1290×10^3	2.00
II（可塑性的）	408×10^3	0.97
III（高可塑性的）	144×10^3	0.48
IV（粘性液體）	57×10^3	0.28
V（粘性液體）	21×10^3	0.13

根據這些作者的意見，不同組份的分子結構並不一致。

物理性質：未硫化過的硅有機橡膠在外觀上很像普通的天然橡膠，而與天然橡膠及合成橡膠所不同的是硅有機橡膠具有高度的熱穩定性與彈性，並能在 -60°C 至 $+300^{\circ}\text{C}$ 的範圍內保持此

特点。在 200°C 时，硅有机橡胶可保持其弹性相当长的时间；在 300°C 时，仍可保持稳定达数小时；然而天然橡胶和合成橡胶的某些制品，即使在约 90°C 时就已分解了。

硅有机橡胶在高温下被压缩时，收缩性较小。这种橡胶制品可以被压缩到原体积的 $2/3$ ；在这种状态下，可以把它们维持在 150°C 下好几小时。但当外加压力去除后，制品又恢复至原来大小。

硅有机橡胶不会老化，因为它与氧（甚至是臭氧）没有作用，也不受紫外线及其他电荷放电等影响；然而天然橡胶及合成橡胶在这些因素作用下就会遭到破坏。

在图30中，指出了 165°C 时硅有机橡胶的 晓尔 (Шор) 硬度变化与合成橡胶相比的情况。由所引数据〔348〕可以看出，加热80昼夜，硅有机橡胶的硬度增加得很慢，而合成橡胶在同样条件下即使加热二昼夜，就老化到这种程度：完全变硬并容易地被折断。硅有机橡胶在80昼夜中损失重量约4%，而合成橡胶仅在二昼夜后就失去重量约9%（图31）。

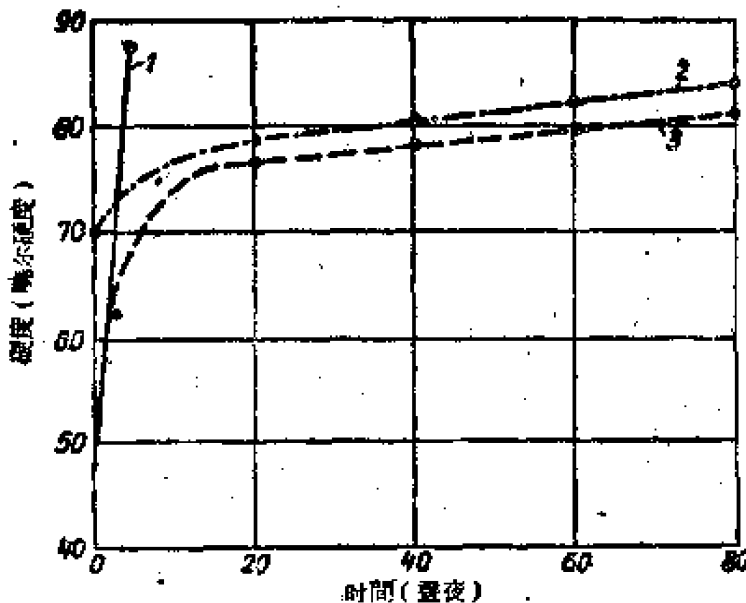


图 30 硅有机橡胶 (2 和 3) 和合成橡胶 (1) 在 165°C 时老化与加热时间的关系

硅有机橡胶具有热稳定性、水稳定性、良好的介电性质、耐火（在电缆短路火花中不会燃着）和不腐蚀金属，这是与其他类型橡胶相比时的一些优点。硅有机橡胶不溶于油类、汽油及其他碳氢化合物中。硅有机弹性体的膨胀系数也远较普通的有机聚合物为大，这个系数在加入矿物性填料后减小。加有填料的硅有机橡胶的性质在很大程度上依赖于填料和起始物质的种类。铅、汞和锌的氧化物是相当有活性的填料；二氧化钛、锌钡白和氧化铁的活性较差。Connecticut 硬橡皮公司曾经试验了55种不同的填料，其中以 Al_2O_3 的效果为最好(349)。

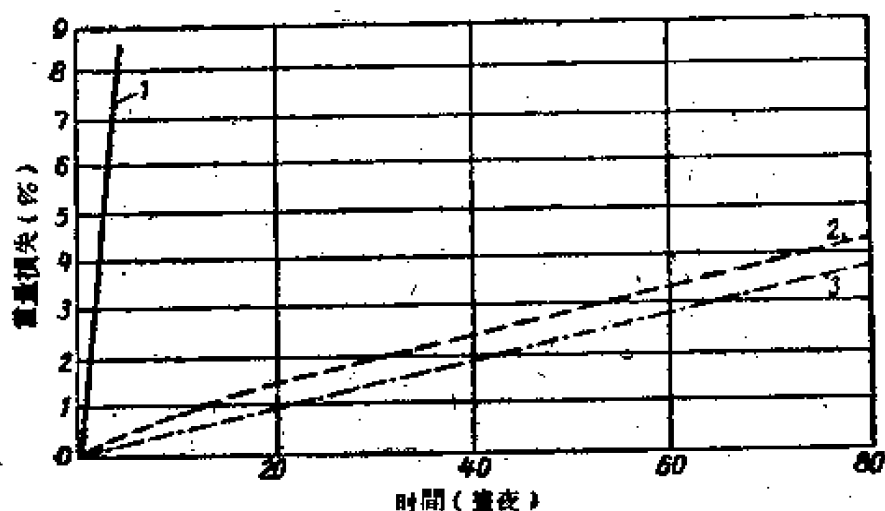


图 31 硅有机橡胶 (2 和 3) 及合成橡胶 (1) 在 $165^{\circ}C$ 时重量损失和加热时间的关系

各种填料如二氧化硅、氧化铝等的分散度和制备的方法具有重大意义。因为硅有机弹性体的性质在很大程度上不仅取决于起始的硅有机化合物，而且还依赖于填料的各种物理性质和它们的制造方法。关于硅有机橡胶与橡皮工艺学上的某些细节和生产方法的报导，目前已有不少(350—358)。

根据其绝缘性质，硅有机橡胶类似于硅有机油和硅有机树脂。例如，以 SiO_2 为填料的硅有机橡胶有下列常数：

介电常数，从60到 10^{10} 周	3.0
$tg \delta$ (介电损失角正切)，从60到 10^7 周	0.004

tg δ , 在 10^9 周	0.037
tg δ , 在 10^{10} 周	0.055

化学性質: 硅有机橡胶在化学方面表现出惰性較大〔359〕。水、3%过氧化氢、氨水、醋酸、盐类的稀溶液及其他試剂都对它沒有作用。

在强酸或强硷長時間作用下, 硅有机橡胶发生深刻的化学变化并失去其原有的性質。当以液体碳氢化合物作用时, 发生腫脹; 在芳香族碳氢化合物中腫脹更加剧烈; 在极性溶剂如: 酒精、酚、氯代碳氢化合物及硝基代化合物中腫脹則較差〔360〕。

第六章 以硅有机化合物为基础 的技术产品的制取

§1 硅有机化合物在工业和新技术中的作用

硅有机化合物和以它为基础所制成的产物, 在一般情况下具有热稳定性高、水稳定性和憎水性显著、介电性能好、粘度随温度的改变較小和其他一些宝贵的特性。由于这些性質, 使得近年来硅有机化合物在各工业部門中获得了广泛的实际应用。

例如, 硅有机化合物有效地应用在: 生产以鎂質硅酸盐化合物和高度耐火的金屬氧化物为基础的特种陶瓷材料, 生产以玻璃纖維、玻璃絲織品、云母和石棉为基础的电絕緣材料, 以及用来生产特种玻璃和水泥制品。硅有机化合物可作为外加剂, 用来制造各种建筑材料, 用来制造精密鑄造的模子, 用以浸漬石膏制件, 用来制造真空仪器。硅有机化合物用来制取特种胶、不透气材料、潤滑油、漆、橡胶, 以及合成用在水力系統中的液体和作为热力設備中載热体的液体。

目前, 分子中含有交替硅氧原子基团的高分子硅有机化合物具有最大的意义。聚硅氧烷油、硅有机橡胶和树脂都屬於这一

类。

聚硅氧烷油，是稳定的透明液体，在較大的溫度範圍內粘度很少改变。由于这一性質，它特別适宜用来潤滑在非常低或高的溫度下工作的机械。

以甲基氯硅烷和甲基乙氧基硅烷为基础制备的这类油，它不溶于水，大部分化学物質的水溶液同它們不起作用，不腐蝕金屬，在 -50°C 到 $+250^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內其粘度实际上改变不多，在热水和水蒸汽作用下不分解。

比之于普通的碳氢化合物类的变压器油，聚硅氧烷介电体具有許多优点。在运轉过程中，它們不会降低介电性質，电火花对它們也沒有作用，升高溫度时和与空气中氧作用时不生成树脂状产物。由于它良好的介电性質，硅有机油可用作油变压器中的介电体。

由于它的特殊性能，硅有机油可用作极低溫度下工作的軸承的潤滑剂，閘門、自动分配活門、油封填料压盖和測量仪器指針的潤滑剂，可用作压制塑料与橡胶制件时模子的潤滑剂，面包果点烤制时用来防止粘模，在制造金屬、水泥和石膏鑄件时可用作模子的潤滑剂，用来塗潤不沾水汽的眼鏡和玻璃，以及作为地板和木器所用油灰的添加剂等。

由于硅有机油在低溫下几乎沒有增加粘度，故可用作水力液体，尤其是在强力运轉和溫度剧烈改变的条件下工作的各种水力抗震系統中，以保証机械比較平穩和均衡地工作；尤其是用来填充液体联軸器、汽缸和輸送管和作为在航空机件中冲击荷重的消火剂。

由于硅有机油高度的水稳定性且不被水所潤湿，可用来使玻璃、瓷器、金屬、紡織品、皮革、木材、水泥和其他材料制品憎水。用聚硅氧烷液体处理过的制件或材料表面，不会被水所潤湿，并且这种經過憎水处理的材料仍然保持其多孔性和透气性。

聚硅氧烷液体也应用在制糖、制酒和其它工业部門中作为除沫药剂。除沫的效能是由于它們的低表面張力（約20达因/厘

米)。加入硅有机油0.01—0.1%至油漆中，可以减少颜料的沉积，提高油漆的流散性，使漆膜有抗水性能。

半液体的硅有机油在医药上用来治疗轻度水肿，也作为血浆真空脱水时的浓缩剂。此外还应用在兽医学方面。

聚硅氧烷油（液体）的有效应用范围，在有关的文献中有着广泛的阐述〔26, 60, 61, 63, 64, 67—70, 109, 361—363〕。

硅有机（硅氧烷的）橡胶，具有天然橡胶的许多物理性质，然而在化学性质和前述的特殊性能方面，它既不同于天然橡胶，也不同于一般类型的合成橡胶。

不能把硅橡胶和任何一种合成橡胶，例如，丁苯橡胶、氯丁橡胶，异丁橡胶等掺混起来。硅橡胶在 -60°C 至 $+300^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内保持它的弹性和柔软性，而普通橡胶制造的橡皮制品在此温度下已发脆、折断或烧毁。由于这个性质，硅橡胶特别用来制备使用在低温或高温条件下的各式各样的衬垫、软管、密封装置等。

硅有机橡胶在各种工业和技术部门中有着广泛的应用。可以把它用作电线和电缆的保护层，用来密封试验高热和强腐蚀介质的导管和法兰的联接处，作为玻璃、陶瓷、钢和铝的制件的保护层以及在印刷工业中的应用。

作为金属制件的保护层，使用硅橡胶的好处是在于它不腐蚀金属。

硅橡胶加工所用的设备与普通橡胶工厂中所应用的一样，并且它可以和普通橡皮料子组份中所含的各种成分相混合。硅橡胶的混合物如同天然橡胶和合成橡胶的混合物一样，可以挤压和模制。

由于硅橡胶的这些宝贵性能，开辟了新的使用范围，特别是和石棉混合后成为一种不透水的，具有良好介电性能且对化学试剂的作用极为惰性的材料。

这使得有可能应用硅橡胶作为在高温与高压下操作的各种设备中各联接部分的密封衬垫。

最后，可以应用硅有机橡胶来生产这些增强材料，例如玻璃絲織物和各种玻璃絲层合物。

硅橡胶和这类其它的高分子硅有机化合物的应用，在许多著作中都有闡述(56, 365—368)。

硅有机树脂的热稳定性、水稳定性和化学稳定性都高，介电性能也极其良好，因此可用来生产具有耐高溫、高机械强度和高压絕緣性能的塑料、油漆、电絕緣材料和胶合剂。

如同前述，烷基聚硅氧烷能生成具有網状结构高度发展的硅有机树脂，这种树脂是最热活潑的，即在加热下它們发生化学变化，从而失去了起初的可塑性而轉变为不熔产物。R/Si比最小的烷基聚硅氧烷，其热活潑性最大。

硅有机树脂的稳定性特高，强氧化剂也不能把它氧化。它們可以經受几百度溫度下的加热而不分解，也不象普通有机化合物那样发生碳化。因此，硅有机树脂可成功地用来制造电絕緣体，以保証在高溫下工作时导体的可靠絕緣，延長电气設備的使用期限，减少普通絕緣体因着火而引起失火的可能性，防止机件的絕緣部分受到湿气和其它侵蝕介質的作用。

用这种絕緣体的电机，由于有可能将使用溫度提高到 200°C 或 200°C 以上，因而其功率大大增加，而且使电动机的重量和体积大为降低，这对輪船和飞机具有特別重要的意义。

用来制备电絕緣体的普通有机树脂，在高溫下会碳化，所生成的碳是电导体，使得絕緣体的介电性能变坏。因此，这些絕緣材料不适宜于在高溫下工作；而硅有机树脂，即使被空气氧所氧化，在高溫下最后生成的二氧化硅，仍旧是良好的介电体(369)。硅有机树脂也用来制备浸漬漆和涂刷漆，包裹金屬导綫。它們用来浸漬各种电絕緣包复体——布、紙、玻璃絲織物等。硅有机树脂用来使絕緣瓷和各种建筑物憎水，用于珪瑯和玻璃絲层压物的生产方面。此时，它們使制件保持必要的透气性而又具有不透水性。

用硅有机树脂制备的材料，具有良好的介电性質。

将硅有机树脂和热稳定的矿物填料：石棉、云母、滑石、石

英粉、玻璃絲等混合，所获得的这种电絕緣材料具有最重大的意义。

例如，加有硅有机树脂（由二乙基硅二醇和乙基硅三醇的混合物共縮聚而制得）的玻璃云母制品，在电压500和1000伏时，温度由 20°C 升至 250°C 的情况下，其比容电阻下降不多，由 10^{15} 欧姆·厘米降至 $5 \cdot 10^{13}$ 欧姆·厘米。

在同样条件下，加有醇酸树脂的玻璃云母制品，其比容电阻由 10^{15} 欧姆·厘米（ 20°C 时）降至 10^{12} 欧姆·厘米（ 225°C 时），实际上在 250°C 时还要下降至容許的限度以下〔128〕。

用硅有机树脂制备的玻璃絲层压制品，也具有良好的介电性質。在图32中，指出了玻璃絲层压制品比容电阻的变化和制备制品所用树脂本質的关系。正如图中所示，由乙基硅三醇縮聚的硅有机树脂所制得的玻璃絲层压制品，它的比容电阻随着温度改变

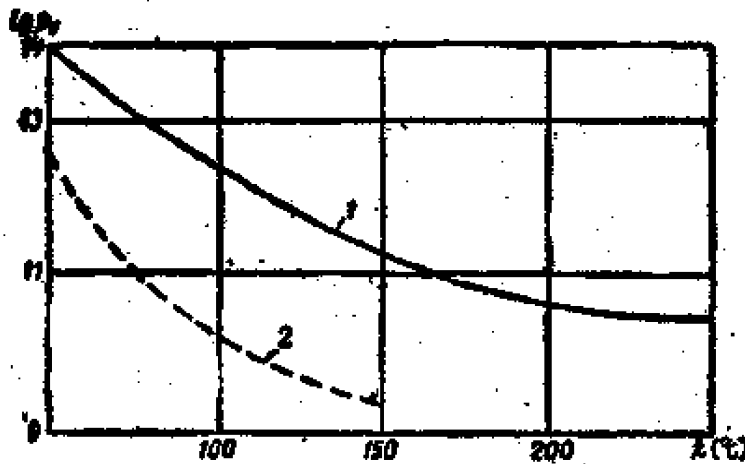


图 32 用乙基硅三醇（1）和用酚-苯胺-甲醛（2）树脂制备的玻璃絲层压材料的比容电阻和温度之间的关系

而改变的程度，远較由酚-苯胺-甲醛树脂所制得的制品为小；当然，整个都具有較高的绝对值〔331〕。用硅有机化合物所制得的材料，在许多文献中都叙述了它的电絕緣性質〔331, 369—373〕。例如，日本的研究者研究在 $200-250^{\circ}\text{C}$ 时和 500 公斤/厘米 2 的压力下，用硅有机树脂层压玻璃絲織物，得出下列数据〔374〕：

在200°C时的比容电阻	10 ¹⁸ (欧姆·厘米)
电弧稳定性	420(秒)
在变压器油中量得的电击穿强度:	
交流电60周/秒	12(千伏/毫米)
直流电	18(千伏/毫米)
介电损失正切角	0.007
扯破强度极限	700—800(公斤/厘米 ²)

在文献(375)中, 引述了用酚醛树脂与棉織品层压的制品(I)、用三聚氰胺树脂制备的玻璃絲层压制品(II)及用硅有机树脂制备的玻璃絲层压制品(III)的下列机械物理指数(表25):

各种层压制品的物理机械指数对照

表 25

性 质	I	II	III
弯曲强度极限(公斤/厘米 ²)	1260	3395	1540
扯破强度极限(公斤/厘米 ²)	630	1002	1050
比冲击韧度(公斤·厘米/厘米 ²)	11.6	84.1	37.7
24小时后的吸水率(样品厚度3.2毫米)(%)	1.25	1.45	0.21
电击穿强度(千伏/毫米)	8	10.4	10
介电损失正切角	0.10	0.027	0.0051
在1兆周时的比电导	6.0	7.2	3.8
潮湿时绝缘电阻(兆欧)	2.5	60	120000
破坏温度(°C)	135	200	200

尽管硅有机树脂有許多良好的性質, 但仍然有某些缺点, 其中主要的缺点是: 和普通有机树脂相比, 硅有机树脂对金属的粘着性不好, 特别是对于用硅有机化合物来制备的涂料与油漆最为明显(70)。

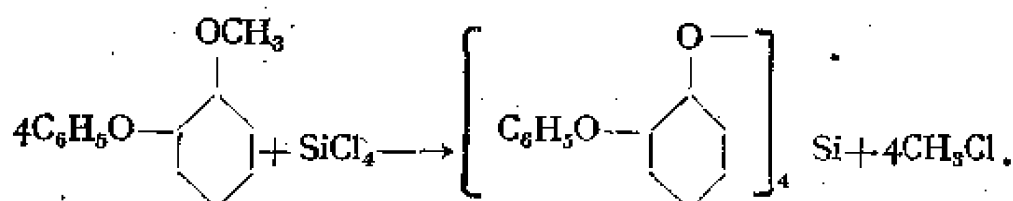
但是, 由硅有机化合物起始的經縮聚、共縮聚和縮合聚合所制得的純硅有机树脂的許多缺点, 可以由純硅有机化合物和普通有机化合物的配合(改性)来克服。

上述方法对于化学工业中充分发展各种高分子化合物的生产

提供了可能性，便于制取具有特殊性質的、而无硅氧烷类型純硅有机化合物許多不良性質的硅有机化合物。

由我們研究所出来的(161, 162)制取改性硅有机化合物的方法，看来已經得到了广泛的应用。关于这一点，在这个领域中許多新的研究，不仅是在苏联，而且在国外都得到証实。

例如，P·許华尔茨和B·庫恩(376)研究了四氯化硅和酚醚之間在230° C时的反应。按照这个新的方法，制得了正硅酸的某些酯，例如：



上述化合物的合成說明了卤代硅烷和各种烷氧基醚反应的可能性，这一点和我們的資料相符合。

E·拉尔松(377)研究过二甲基二乙氧基硅烷和單元苯酚之間的反应。制得了二甲基二苯氧基硅烷、二甲基二磷甲苯氧基硅烷、二甲基二对甲苯氧基硅烷、二甲基二百里香酚氧基硅烷、二甲基二愈創木酚氧基硅烷、二甲基二 α -萘氧基硅烷。这些化合物的制得，說明了与硅原子相連的烷氧基和各种含氧化合物含氧基之間反应的可能性，这也証实了我們的工作(161, 162)。

O·K·約汉松(378)研究过制取热稳定的絕緣材料的方法。他把由15—60%乙基纖維素(含有2.25—2.75个乙基，对无水葡萄糖残余而言)和85—40%聚硅氧烷树脂(由 RSiX_3 水解而得)所組成的混合物加热，并将其溶解在普通溶剂中。

將纖維素醚中簡單和复杂的醚团代以 $\text{R}_2\text{R}'\text{Si}$ 基团，其中R为芳基而R'为芳基或烷基，可以制得改性的含硅纖維素化合物(379)。用这些材料所制得的膜层，具有良好的热稳定性和水稳定性。

例如，为了制取漆，將15份重的二苯基乙基氯硅烷溶于100毫升吡啶中，加入15份重的乙基纖維素(对葡萄糖残余，含2.4个乙氧基)和100毫升吡啶所組成的溶液。置放一晝夜后(在室溫

下)，將混合物傾至水中。此時析出的沉淀，能溶于丙酮中，使在95%的酒精中重新沉析。這樣所得的制品含5.44%Si。當它溶解在合適的揮發溶劑中，即成漆。

將纖維素醚和硅有機樹脂（其中R/Si比為0.8/1.7而Ph/R比為0.1/0.6）共同加熱，也可生成彈性的熱穩定和水穩定的膜層。在起始纖維素中，乙氧基的含量為45—52%。

在製備漆的時候，將硅有機樹脂溶于甲苯中，並使之和乙基纖維素在酒精苯中的溶液相混。當溶劑蒸發後，所生成的膜層為無色而柔韌的，並具有良好的介電性質。

1952年，曾經發表了由三烷基硅氧基亞苯基硅烷水解並將所得制品和六次甲基四胺縮合以制取硅酚醛樹脂的專利(380)。

當 $p\text{-(CH}_3\text{)}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{OSi(CH}_3\text{)}_3$ 水解時，得到熔點為 74°C 的 $p\text{-(CH}_3\text{)}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{OH}$ 。

為制取樹脂，將401份重的 $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OSi(CH}_3\text{)}_3$ 和237份重的 $(\text{CH}_3\text{)}_3\text{SiCl}$ 混合物，在帶有回流冷凝管的瓶中和100克金屬鈉及400毫升的甲苯共熱30分鐘。反應終了後，將沉淀濾出，以當量比1:2和六次甲基四胺加熱至 150°C 。然後，將所得樹脂冷卻，磨細，按1.7:4.6:0.1之比和石棉及 $(\text{CH}_3\text{)}_2\text{Si(2.4-CH}_3\text{(OH)C}_6\text{H}_3\text{)}_2$ 混合，並在 150°C 溫度和加壓下壓鑄一小時。結果生成耐熱的硬固材料。

用硅有機漆來塗刷金屬，可以保證它們在不利的條件下維持使用。

1953年，發表了制取硅有機改性的醇酸樹脂的專利，這種樹脂對鹼溶液、水和大氣等影響的抵抗力特別顯著。將多元醇、多元羧酸和硅有機聚合物共縮聚，可制得這種樹脂。

加有鋁粉色料的硅有機漆，其熱穩定性特高（超過 530°C ）。含有鎘色料、鈦白、氧化鋯、氧化鉻和氧化鐵紅粉的漆，可以經得住 177°C 至 538°C 的溫度。在這些漆的組成中，除了聚硅氧烷以外，還加有醇酸樹脂、聚丙烯酸類樹脂、胺-甲醃樹脂等其他樹脂(382)。也已指出，由苯氧基硅烷與六次甲基四胺作用所得

的树脂，其特征为酚醛树脂型的热活泼聚合物。利用这些树脂，可制造各种压塑材料〔383〕。

除了上述含硅氧烷键的高分子硅有机化合物以外，近来，硅碳氢化合物及以它们为基础的制品也开始具有重要意义。硅碳氢化合物的化学稳定性和热稳定性均高。其中凝固点愈低的化合物愈与碳氢化合物相仿，故可用作低冻油（低温凝固的）和水力液体。此外，硅碳氢化合物也用来作为载热体和除泡沫剂。例如，通式 $R_3SiCH_2(SiR_2CH_2)_nSiR_3$ 的聚合物在 $-95^{\circ}C$ 时还不冻结，故可用作润滑油和水力液体，三丁基硅烷则作为除泡沫剂。最后，在组成中有不饱和碳氢基团的硅有机化合物，具有重大的实际意义。这些化合物能够和普通有机化合物，特别是苯乙烯、氯乙烯、甲基丙烯酸酯、丙烯基丙烯酸酯等发生聚合反应、聚合缩聚反应和共聚反应。由这些反应所制得的聚合物具有良好的热稳定性，对水和各种溶剂的作用十分稳定，弹性好，对玻璃和金属的粘着也有显著改进。

自从硅有机化合物在各种技术和工业部门找到了实际应用以后，硅有机物的化学与化学工艺学获得了巨大的发展。苏联学者的工作在很大程度上促进了这方面的成就。

目前，硅有机化合物的生产和研究水平每年都有很大的提高，在苏联、美国、加拿大、英国、法国、捷克斯洛伐克，波兰、德国、意大利、瑞典、日本等其他国家中，均在广泛地研究着〔58, 60, 61, 64, 66, 67, 109, 454等〕。

下面的事实足以说明这一点：外国纷纷开始从事硅有机化合物的研究与应用，各国的石油、油漆与橡胶企业甚至担心专门生产硅有机润滑油、水力液体、漆、树脂和橡胶的专业公司和它们竞争。

§ 2 用硅有机化合物改性的树脂的制取

下面叙述用硅有机化合物改性的树脂的主要制备方法。

1. 以四乙氧基硅烷或乙氧基聚硅氧烷和脲素甲醛缩合产物为基础的高分子硅有机化合物〔158,164〕的制取

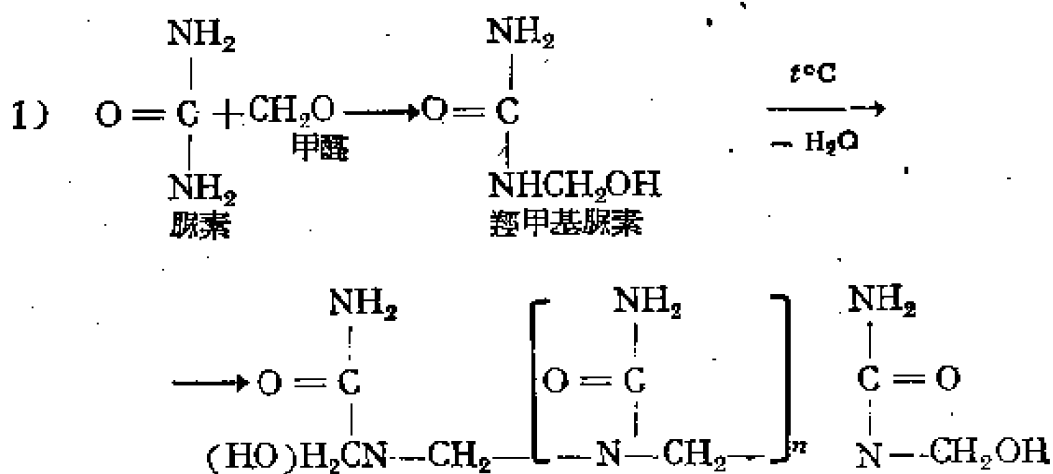
脲素和甲醛的缩合系在与水不混溶的有机溶剂存在下进行的；这种溶剂（例如苯甲醇与丁醇）能溶解所制得的树脂。由于这一点，使得缩合終了后形成二层：即水和树脂在醇中的溶液。

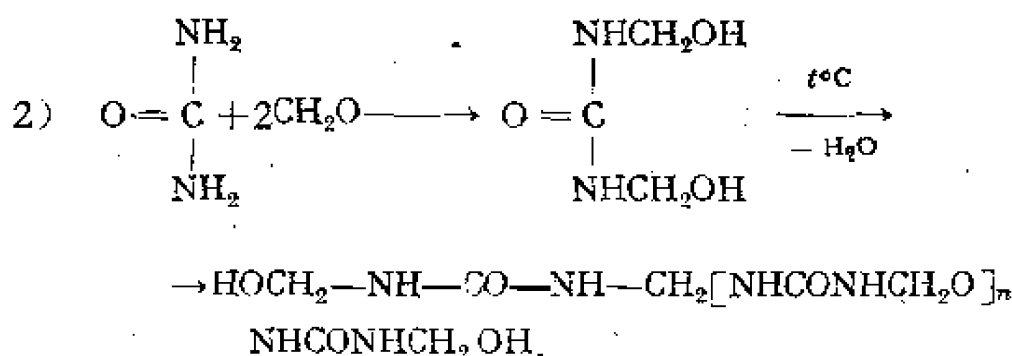
合成的进行有如下述。将碳酸钠溶液（该溶液的pH值应在6.5—7.8之间）加至260份重的甲醛（36% CH_2O ）中，再加入100份重的结晶脲素。用苯甲醇或丁醇（280份重）迅速地使所得混合物乳化，然后，在30分钟内加热至 90°C 。继续加入20毫升浓磷酸（0.3克分子），并在 90°C 下加热10分钟，然后加入40毫升2 HNaOH 溶液至混合液中。

将树脂在苯甲醇或丁醇中的溶液仔细地和水层分开；用减压与加热将残余水分和挥发性物质除去。脱水作用一直进行到生成粘厚的糖浆状液体为止，然后加树脂重量15—25%的乙氧基聚硅氧烷（含40—60%的 SiO_2 ）。

碳酰胺树脂的生成过程，有各种方式来解释〔332,384,385〕。

根据较早的理论解释，脲素和甲醛的最初缩合产物（一羟代甲基或二羟代甲基脲素）在加热时放出水，生成亚甲基与二亚甲基脲素，并进一步按下列方式生成聚合化合物的链：



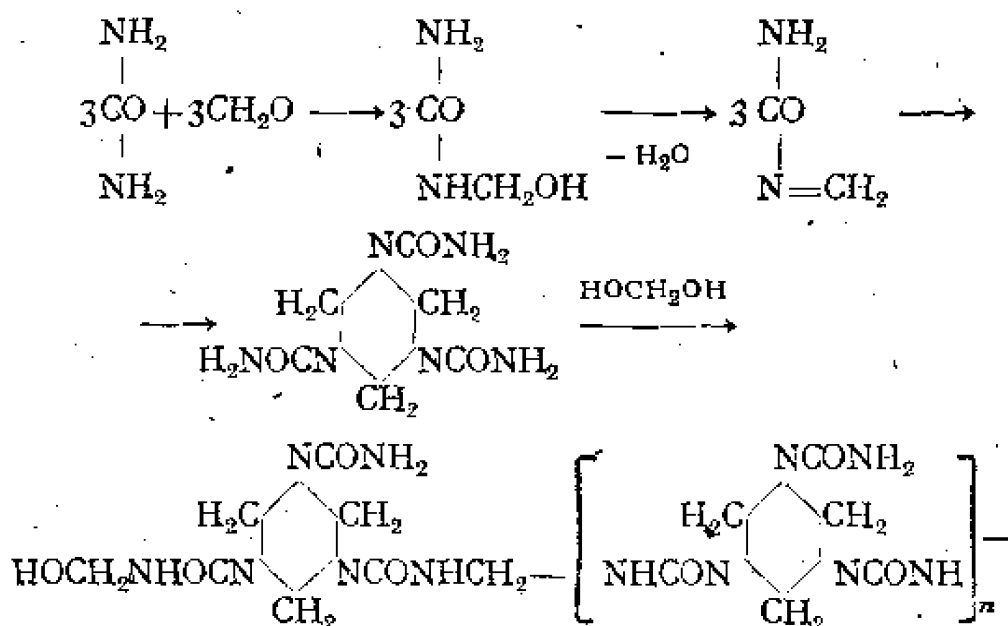


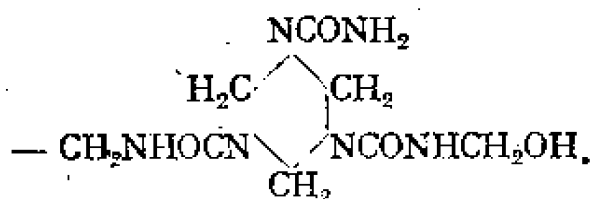
由上述反应式可知，脲醛树脂的生成过程是一羟甲基和二羟甲基脲素的线型缩聚作用，它同时放出水并生成带有羟基的 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 末端基团。

也有这样的说法：脲醛树脂除含有 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基团以外，尚有一 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 和一 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 基团。

另一理论是基于如下的假设：脲素中一个 $-\text{NH}_2$ 基是酰胺团，另一个 $-\text{NH}_2$ 基是氨基，这就是说，脲素和甲醛作用时，相当于酰胺基氨基酸。

在甲醛和氨基作用的第一阶段，生成羟甲基，它又转变为亚甲基代氨基。所生成的一亚甲基代氨基脲素形成环状三聚体，后者又和甲醛作用，生成亚甲基桥。因此，看来甲醛是以它的水化形式 HOCH_2OH 和环状三聚体相作用的：





由縮聚作用所生成的樹脂，含有大量的亞甲基鍵和末端亞甲基基團。為了制取品質良好的產物，樹脂應主要由脲素的羥代衍生物組成，並尽可能含更多的亞甲基脲素。

因此，儘管脲素和甲醛縮聚產物的生成機理有各種不同觀點，它們縮聚的終了產物或起始產物都含有自由的羥基，而羥基會最終影響到所得樹脂的性質，這一點已由實驗中已知的事實所證明。

具有高度反應能力的羥基的存在，使脲素和甲醛的縮聚產物有可能和帶有OH基團的硅有機化合物（乙氧基聚硅氧烷）相作用。按照上述方法，可以制得這樣的漆：當它附着于玻璃、木材、金屬板和紙張上時，具有良好的粘着能力；它在空氣中和溫度20—23°C時經2—4小時後干燥，在升高溫度時，漆的干燥速度更大大增加。

帶有用上述方法製備的漆膜的玻璃片，和帶有由純碳酰胺樹脂製備的漆膜的玻璃片，進行水穩定性的比較試驗（在室溫下浸入盛水的皿中），試驗結果表明：用純碳酰胺樹脂漆塗復的玻璃片，在水中泡置5—10分鐘後變白，而經過一晝夜後，漆膜變為白色的無定形粉末，這就是說，在這種情況下，漆膜不是水穩定的。

用硅有機聚合物（由正硅酸酯所合成）改性的脲甲醛樹脂所製得的漆塗復的玻璃片，在水中泡置14晝夜後，仍沒有發現任何可以察覺到的變化，而只不過在重量上減少了百分之零點兒。

復有由純樹脂所製漆的玻璃片，在沸水中僅15分鐘後就觀察到漆膜的破壞；而用改性漆塗復的玻璃片，它的漆膜經30分鐘後也沒有任何變化，且玻璃片的重量（用濾紙拭去水分後）也不改變。

用改性脲甲醛樹脂所製得的並附着于金屬板上的漆膜，在恒

溫器中維持溫度 $180-200^{\circ}\text{C}$ 几小時后，沒有發現任何顯著變化，而且仍舊是透明、光亮和有彈性的；當將受熱至 $180-200^{\circ}\text{C}$ 的這些金屬板迅速浸入冷水中時，漆膜的表面仍舊是平滑光亮的。

用熱干燥所制得的漆膜的類似試驗，表明有更好的結果。

在制取脲甲醃樹脂時欲得到所需要的起始縮合產物，其主要條件為：在合成過程中反應混合物的pH值應維持在6.5到7.8之間，並完全除去水和揮發性產物，準確保持反應起始物的濃度與比例以及縮合過程的溫度和持續時間。

用改性碳酰胺樹脂也可制得用來制备壓塑制件的原料。為此目的，將80份重的甲醃（ $40\%\text{CH}_2\text{O}$ ）加熱至 $30-35^{\circ}\text{C}$ ，並加入6份重的六次甲基四胺，混合10—15分鐘后再加100份重的脲素。待脲素溶解后，加入0.5份重的草酸，將混合物攪動30分鐘。取由正硅酸乙酯（含 SiO_2 58.2%）所制得的聚合物，其量為脲素的25%，加至上述所得的物料中，再加約百分之几的硬脂酸鋅。取棉絨用此樹脂的溶液浸透。將物料置水熱器中加熱至 60°C 約一小時。混和以后，將上述壓塑用料移置干燥器中，並維持 $70-90^{\circ}\text{C}$ 約6—7小時，然后在溫度 $160-165^{\circ}\text{C}$ 及比壓300公斤/厘米²的條件下压制。用這種改性碳酰胺樹脂，可以制得各種不同的壓塑制件。

這種制件和純（未改性的）碳酰胺樹脂制件相比，其特點是具有較大的密度和較高的水穩定性。例如，用改性樹脂配料压制的試塊，在水中 $18-20^{\circ}\text{C}$ 時放置24小時后，約增加重量0.2%；在沸水中放置一小時后約增加重量1%。

在同樣時間內，用純脲甲醃樹脂配料压制的試塊，增加重量相應地為0.4和2.5%。

用改性脲甲醃樹脂也可制得鑄型材料或層壓材料。

為此目的，用下列方式制备改性樹脂：取750毫升甲醃（ $38\%\text{CH}_2\text{O}$ ）和18毫升25%的氨水，並將此混合物在 100°C 下加熱30分鐘（在水熱器中），然后再加入90克脲素。在同樣情況下，繼續將混合物加熱約30分鐘，而后再加入90毫升乙醇和90克脲素。

將生成物維持在 80°C 下直至混合液的pH值達到4.8—5.0為止。縮合終了時，反應產物呈透明糖漿狀。

將粘稠的反應產物移置瓶中，在 $50—70^{\circ}\text{C}$ 及殘余壓力10毫米的條件下減壓約一小時。然後將酒精苯混合物加至瓶中，在 50°C 及殘余壓力35—40毫米下重新進行減壓蒸餾。使所得混合物脫水至類似甘油的濃厚稠度，將脲素重量30%的乙氧基聚硅氧烷（含40% SiO_2 ）通過毛細管加至上述混合物中。反應混合物的互相作用約需45分鐘。所得樹脂呈濃厚而均勻的漿狀，趁熱倒入模子中，並置恆溫器中進行聚合。起初4小時內，維持恆溫器的溫度在 45°C 上下，然後升溫至 60°C ，並維持此溫度直至聚合作用結束為止。當樹脂的鑄樣能比較方便的從模子中取出時，即可終止聚合反應，通常需7—9晝夜後始可完成。此時得到外觀類似玻璃的無色透明材料。

在同樣條件下，純脲甲醛樹脂的聚合則須16—18晝夜。

改性脲甲醛樹脂的聚合產物是均勻和不含氣泡的，然而一般樹脂的聚合產物常含有大量的氣泡。改性樹脂的熱穩定性較未改性的樹脂高 75°C 。

用上述方法合成的樹脂，可以制取層壓材料，為此：將樹脂傾入盛有布片或濾紙的槽中，然後將浸透樹脂的層片在室溫下置空氣中晾乾約20小時，再移入恆溫器中在 40°C 時放置2—3小時，最後在 $50—60^{\circ}\text{C}$ 下直至乾燥為止。吸有改性樹脂的材料，較吸有純樹脂的材料并易于乾燥（約快二倍）。已經乾燥的材料在溫度 130°C 和比壓150—200公斤/厘米²的條件下壓制成板。

吸有合成硅有機碳酰胺樹脂的紙，經壓制成板後，它的击穿電壓約為30仟伏/毫米；而用改性樹脂所制的制件，它的熱穩定性較未改性的情況下要高出 $60—65^{\circ}\text{C}$ 。

關於在上述情況下脲素與甲醛及乙氧基聚硅氧烷共縮合所發生的反應，可以由表26中所列的分析結果來探討其特點：

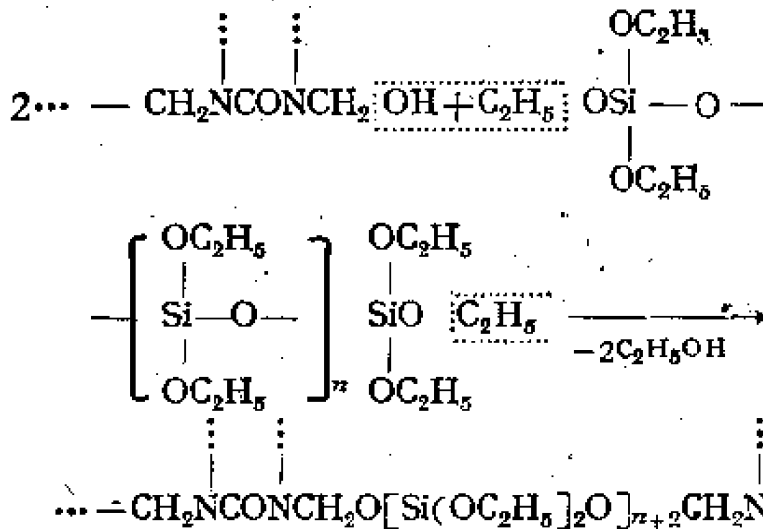
根據表中數據可以認為：反應起始產物化學組成的顯著變化，主要系由於烷氧基硅烷與脲甲醛樹脂間的化學作用。

起始物及由此制得的高分子硅有机
化合物的化学分析数据

表 26

缩 合 产 物	含 量 (%)			
	CH ₂ O	SiO ₂	(OH)	(OC ₂ H ₅)
乙氧基聚硅氧烷	—	45.7	—	67.3
脲素和甲醛缩合的起始产物	痕量	—	1.36	—
两者共缩合所得的硅有机化合物	—	18.2	—	15.7

改性树脂试样中游离羟基的实际消失，尤其说明了两者间作用的特征，这个作用据推测有如下式：



关于这一点，部分地被下列事实所证明：在正硅酸乙酯或乙氧基聚硅氧烷和脲甲醛缩合的起始产物共缩合的所有情况中生成乙醇，而乙醇当反应的终了产物减压蒸馏时被蒸出。

因此，所获得的化合物，其特征为含有硅醚键，这种键使最终产物具有较高的热稳定性和良好的介电性能。

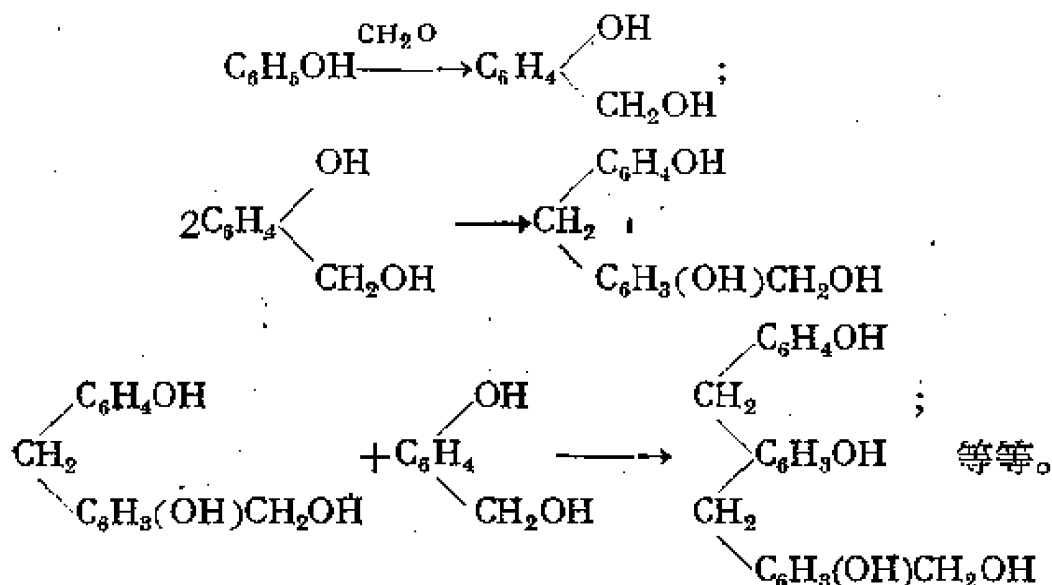
2. 硅有机酚-醛树脂的制取

这个合成方法是基于正硅酸酯或烷基（芳基）烷氧基硅烷、卤代硅烷或由它们制得的硅有机聚合物和酚醛缩合的起始产物之间的共缩合作用。A·П·沙英柯的研究，表明了上述两产物可以

成功地进行共缩合。

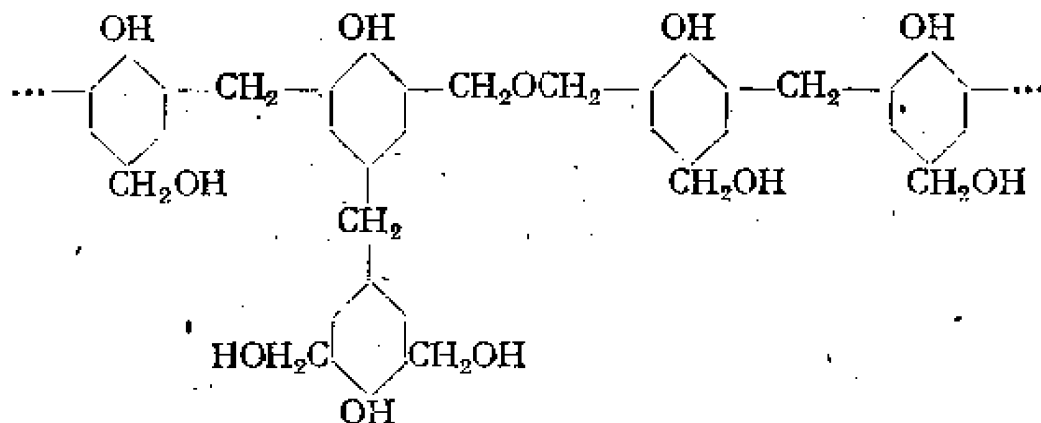
酚与甲醛的缩聚产物，可根据酚与醛的比例、接触剂的性质和反应进行的级数等条件得到不同的性质。因为根据反应过程进行的条件，能够生成线型、网状和空间结构的缩合产物。对我们来说，主要是制取相当于甲阶树脂的酚醛缩合产物。

关于酚醛树脂生成过程的解释，有许多理论〔332,384,385〕。可以用下式来表明甲阶树脂生成的反应过程：



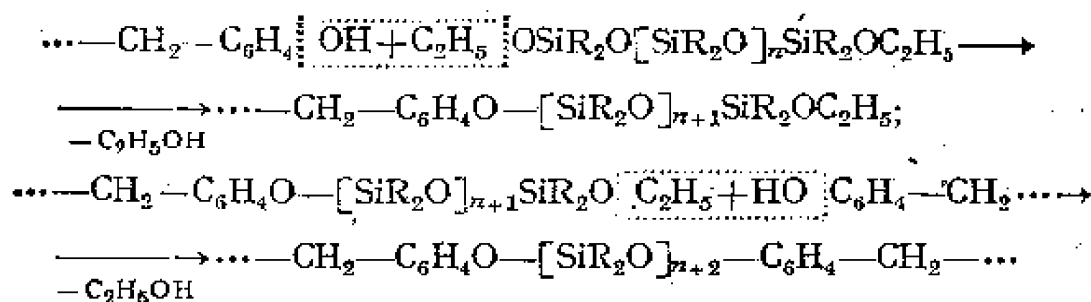
甲阶树脂系由羟甲基键所联结的酚核构成。但是，除了亚甲基键之外，二亚甲基醚键、羟基和羟甲基都可以参加树脂分子的生成反应。

按照Г·С·彼得罗夫的意見，甲阶树脂的结构，可以如下来表示：



因此，甲阶树脂和酚醛缩聚反应起始产物的特性之一，是含有大量的羟基。这些羟基作为势能的泉源，使甲阶树脂有可能和许多硅有机化合物互相作用。

硅有机化合物和酚醛缩合起始产物的共缩合过程，可以如下地表示：



由上述共缩合反应可得到一种特殊类型的合成树脂，对水、酸和热的稳定性均高，并具有其它一些特殊性质。

为了解释起始硅有机化合物和酚醛缩聚产物之间所发生的反应特征，曾经进行了相应的分析，分析的结果表明，此时树脂中实际上已经没有游离的羟基。

在烷氧基硅烷和烷基(芳基)乙氧基聚硅氧烷与酚醛树脂作用时，生成乙醇，它可以被随后的减压蒸馏从反应介质中除去。根据起始酚醛树脂的特征(缩聚程度和结构)，生成的高分子硅有机化合物具有不同的分子量和特殊性质，而这种性质不同于苯酚和甲醛缩聚的通常产物。

实际上，硅有机酚醛树脂的制备过程由下列操作组成：1) 制取酚醛缩合的起始产物；2) 制取起始的硅有机化合物；3) 将上述所得两起始产物共缩合。

苯酚与甲醛的初步缩合产物的制取，此处采用下法。在带有迴流冷凝器(或普通瓶子)的蒸煮器中置放100份重的合成酚、102.5份重的甲醛(37%CH₂O)和4份重的氨水(25%NH₃)，加热至100—110°C，并在不断搅拌下使混合物进行缩合反应约45分钟。然后，停止加热。由于放热反应所释出的热，使得混合物沸腾，并在沸腾温度下维持15—30分钟。最后将所用反应器接上直

形冷凝器，使所得产物在温度 75°C 下进行减压蒸馏。根据生成物的稠度，随后可加热至 100°C ，当达到一定的聚合速度时，再将预先制备好的起始硅有机化合物加入至反应器中。

四乙氧基硅烷、卤代硅烷、烷基（芳基）乙氧基聚硅氧烷等起始硅有机化合物的制备，可用前面介绍过的方法进行〔154〕。

酚醛缩合的初步产物和起始硅有机化合物的共缩合作用，进行如下。

烷氧基硅烷、或烷基（芳基）烷氧基硅烷、或烷基-和芳基卤代硅烷、或它们的缩合产物，引入到酚醛缩合初步产物中的量，决定于它们所含自由羟基的数目，一般为酚醛树脂重量的12—36%（换算为正硅酸四乙酯）。在带有回流冷凝器的密封装置中，盛入硅有机化合物在乙醇、苯、丙酮或其他溶剂中的溶液。此时，溶质对溶剂之比应为1:1.5。上述产物的共缩合在温度 60 — 110°C 时进行，视所用溶剂的沸点而定；反应过程在不断搅拌下持续1—1.5小时。

随后可根据使用要求，在所得树脂中加入有机或无机的填料，例如纯的金属氧化物。生成的树脂外观是黄色的粘稠液体。其中游离酚的含量约在0至0.1%之间。

3. 高分子硅有机苯胺-甲醛树脂的制取

这种首先由我们制出来的树脂〔160〕，其制取方法是基于正硅酸酯、烷基和芳基烷氧基硅烷或卤代硅烷和苯胺甲醛缩合产物的作用。

此时所制得的硅有机苯胺-甲醛树脂，具有高的水稳定性、透明性、不燃烧性、热稳定性、硬度以及其它宝贵的性质；它在技术领域上有着广泛应用，然而生产它却不需要稀有的原料。

为了制取苯胺和甲醛的缩合产物，取相等克分子或接近此比的苯胺和甲醛（甲醛稍过量）。反应在醋酸介质中并在温度 30 — 40°C 下不断搅拌进行1.5—2小时。用前述的一般方法制取起始的硅有机化合物〔154〕。

4. 耐热涂料用的硅有机醇酸树脂的制取

为制取硅有机醇酸树脂，可以使用由季戊四醇、苯二甲酸酐、植物油或合成油所制备的各种类型的季戊四醇苯二甲酸树脂和各种含有反应基团的硅有机化合物（例如，正硅酸酯）。

首先由我們制得的硅有机季戊四醇苯二甲酸树脂的合成，实际上按如下进行(161)：制取季戊四醇苯二甲酸树脂的初步聚合产物和起始的硅有机化合物（例如，四乙氧基硅烷或硅有机聚合物）；制取硅有机季戊四醇苯二甲酸树脂。

用通常方法制取季戊四醇苯二甲酸树脂。再在铁的或不锈钢制的密闭锅中，放入油和干燥剂（金属氧化物、松脂酸盐、亚麻仁油酸盐或它们的混合物），并在不断搅拌下加热至 $200-250^{\circ}\text{C}$ 。然后将季戊四醇加至混合物中，最后加入苯二甲酸酐以完成重酯化作用。

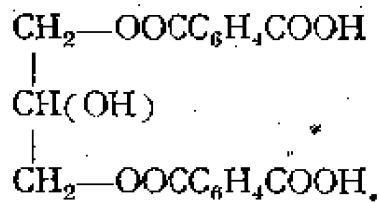
制取四乙氧基硅烷的方法是将过量的无水乙醇和四氯化硅作用。

用硅有机化合物使季戊四醇苯二甲酸树脂改性，系在减压至残余压力 $35-40$ 毫米并加热至 50°C 时进行。此时所得硅有机季戊四醇苯二甲酸树脂是粘性的糖蜜状液体，从亮黄色到深褐色，可溶于有机溶剂中。用这种树脂来制备耐热涂料漆时，通常用铝粉作颜料。

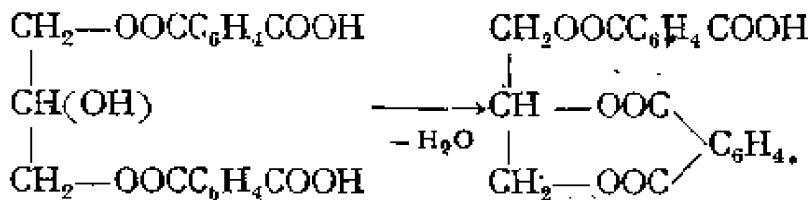
5. 硅有机丙苯树脂的制取

作为制取改性硅有机丙三醇-苯甲酸树脂的起始物质，如同A·A·拉脱雪夫(161)所指出的，可以采用由苯二甲酸酐、甘油、植物油和合成油所制得的各种树脂，以及含有反应基团的各种硅有机化合物。

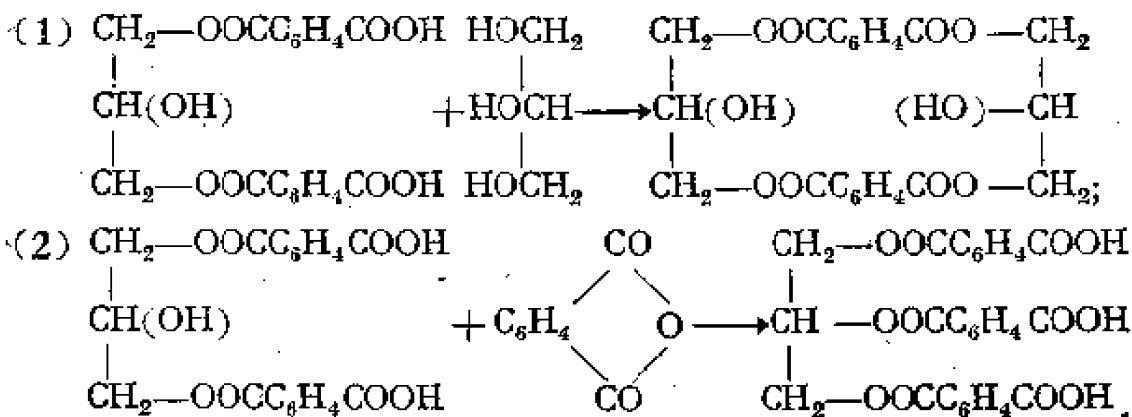
苯二甲酸酐和多元醇作用时生成具有不同分子量和结构的复杂酯的混合物(332, 384, 385)。反应中的第一阶段，甘油和苯二甲酸酐生成下列结构的未完全酯化的甘油酯：



在反应的第二阶段(若起始物质以等当比相作用), 由于甘油的羟基和酸性甘油酯的苯二甲酸的羧基相作用, 发生分子内部的酯化作用:

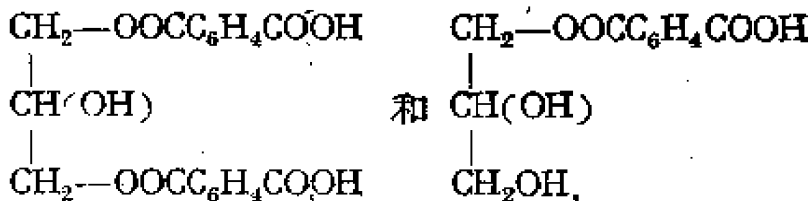


若(1)甘油过量或(2)苯二甲酸酐过量, 反应按下式进行:



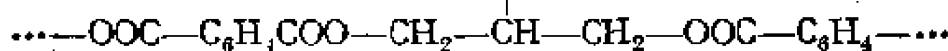
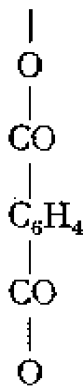
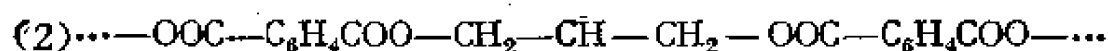
因此可以确定, 如果在制取聚酯树脂时在反应中引入过量的甘油, 那末 β -羟基就不会参加反应。

按照Г·С·彼得罗夫的意见, 若甘油和苯二甲酸酐以等克分子比混合, 则甘油苯二甲酸树脂的生成情况有如下的最大可能。起先生成酸性酯:



其中含有醇基和酸基, 因此还能够进一步发生酯化, 生成(1)

綫型結構和(2)空間結構:



上述酯化过程可以用如下反应来表示:



按照質量作用定律, 可逆反应的平衡常数 $K = \frac{K_1}{K_2}$, 其中

K_1 为正反应速度常数, K_2 为逆反应速度常数。

由此可知, 为了使反应向生成聚酯的一方进行, 就必须从反应介质中除去副产物。

聚合程度在很大范围内取决于平衡常数 K 和系统中所存在的水量。由此可知, 只有在除去最后痕量水的情况下, 才可能在制取聚酯时达到高度的酯化程度。

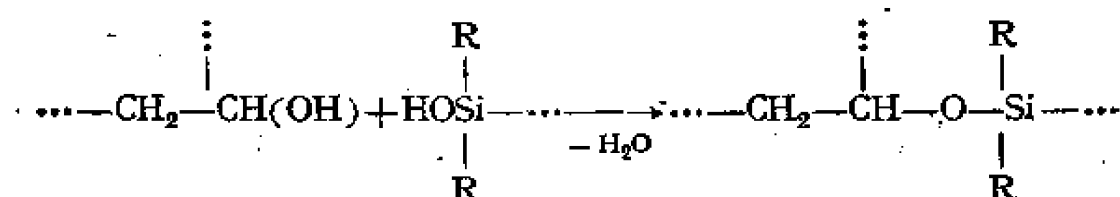
文献中曾經指出过, 在密閉模中加热加压, 不能使甘油-苯二甲酸树脂轉变为不熔不溶状态。甘油-苯二甲酸树脂硬化的緩慢性, 可以用甘油第二个羟基的很大反应惰性来解釋, 然而三度分子的生成却决定于它。Г·С·彼得罗夫曾經指出, 只有当温度超过 180°C 时, 甘油的第二个羟基才变得足够活潑。

不管怎样, 也不論对甘油和多元酸縮聚产物生成机理的各种观点如何, 它們縮合的最終产物或是初期产物, 都含有能够和單官能团、双官能团、三官能团和四官能团的硅有机化合物相作用的

自由羟基。这种作用通常导致优质树脂的生成。

由硅有机化合物和甘油-苯二甲酸酐缩聚产物作用结果所得到的物质，曾经作过研究，根据研究(161)我们得出了如下的结论：此时所观察到的缩聚过程，主要是依靠硅有机化合物和甘油-苯二甲酸酐缩聚产物之间的化学作用来进行的。

与起始的甘油-苯二甲酸树脂相比，在所得的高分子硅有机化合物中失去了自由羟基，这表明了这个反应的特点，可用下面反应来表示：



这个假设被下列事实所证实：在分子硅有机丙苯化合物生成过程中所释放出的挥发性物质，可以在高度减压下蒸出。

因此，用硅有机化合物使丙苯树脂改性，可分为三步：

- (1) 制取丙苯树脂的初步缩合产物和起始的硅有机化合物（例如，四乙氧基硅烷）；
- (2) 起始硅有机化合物的缩合；
- (3) 改性硅有机丙苯树脂的制取。

如在铁锅（或普通瓶中）中制取丙苯树脂，可同时盛入苯二甲酸酐、甘油、植物油或合成油，并加热至265°C，再将混合物维持在此温度约三小时。

用普通方法(154)制取起始的硅有机化合物（例如，四乙氧基硅烷）。丙苯树脂的改性可以用单体硅有机化合物（四乙氧基硅烷），也可以用由此制得的聚合物；反应过程系在加热至50°C和减压至残余压力35—40毫米的条件下进行。

改性的丙苯树脂是粘性的糖蜜状液体，颜色自浅黄至深褐，能溶于有机溶剂中。用这种树脂来制取耐热涂料时，通常用铝粉或石墨作漆的颜料。

6. 改性硝化纖維素漆和树脂的制取

硝化纖維素是一种广泛的工业原料。可是作为薄膜材料，硝化纖維素有它的缺点，如对水和酸的稳定性差，热稳定性不佳等；然而利用硅有机化合物，正如我們研究中所指出〔162〕，可以克服这些缺点，特别是联有官能团的硝化纖維素，可以提高硝化纖維素漆的稳定性。为此，在特殊情况下，可用正硅酸酯或用烷代（芳代）烷氧基硅烷或卤代硅烷来处理硝化纖維素的醚溶液。用此法所得的硅有机漆对紙張、金属、木材、特别是对玻璃具有高度的粘着能力。由这些漆制成的膜，具有高度的水稳定性、热稳定性与酸稳定性。

对正硅酸酯的烷氧基和纖維素的硝酸酯团所进行的交换反应加以研究，其結果表明〔162〕：正硅酸酯和硝化纖維素相結合所得的产物性質，决定于所用正硅酸酯的量，随着这个量的增加，漆膜的稳定性也显著地上升。

例如，含有35%正硅酸酯的漆膜，实际上在水中不腫脹。在制备这种漆时，可以采用丙酮、乙醚、醋酸乙酯和它們同甲醇的混合物作为溶剂。

改性硝化纖維素漆通常在2—4分鐘內干燥。为使漆膜具有彈性，可加入增塑剂——邻苯二甲酸二丁酯、磷酸三甲酚酯、抗热剂、甘油酯和其它物質。

改性硝化纖維漆形成时官能团作用的机理，可用下列图式表示：

(1) 和未經酯化的羟基作用：

