

安德里阿諾夫著

耐热硅有机絕緣材料



机械工业出版社

73.173
180

耐热硅有机絕緣材料

安德里阿諾夫著

湯永年譯

鄒時琪校

(54489/34)
8248P/OP

机械工业出版社

出版者的話

本书探討了硅有机聚合物及以其为基础的各种电气絕緣材料的基本性质，闡述了合成聚有机硅氧烷的一般原理，引述了苏联已投入生产的各种硅有机树脂、漆、橡胶及其他材料的特性，并論及它們在工业中的应用問題。

本书可供工厂的工程技术人員、實驗室和研究所的研究人員，以及与电气絕緣技术有关的专业人員参考。

苏联 К. А. Андрианов 著 ‘Теплостойкие кремнийорганические диэлектрики’ (Госэнергоиздат 1957 年第一版)

* * *

NO. 3122

1960 年 3 月第一版 1980 年 3 月第一版第一次印刷

787×1092 $1/32$ 字数 201 千字 印張 97/16 0,001—2,350 册

机械工业出版社(北京阜成門外百万庄)出版

机械工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

北京市书刊出版业营业登記證出字第 008 号 定价(11) 1.45 元

序

整个电气工业的发展是与电气絕緣材料的生产和电介质理論的发展分不开的。在电气工业发展的初期，对絕緣材料的要求不高，因而普通的常用材料，如：各种天然的树脂、橡胶、植物油、纖維和某些像陶瓷、玻璃、云母之类的无机材料就已能满足需要。

随着电气工业的发展，对电气絕緣材料的需求急驟增长，要求的品种也日益繁多。既要絕緣能耐高溫、电气和机械应力的作用，还要它具有良好的耐湿性和足够的柔韌性。因此，现已开始广泛采用各种合成的高分子有机化合物：酚醛树脂、聚乙烯醇縮醛树脂和聚酯树脂等。

高压、特别是高频技术需要介电損耗极小的电介质。为满足高频技术的需要，已經合成下列聚合物：聚苯乙烯、聚二氯苯乙烯、聚异丁烯、聚乙烯和聚四氟乙烯。为保持电机和电器的长期使用寿命，所用的絕緣应具有能在繁重运轉条件下长期保持不变的异常稳定的性能。特别是能长期耐高溫作用的性能更为重要。有机纖維电介质及所用浸漬材料缺乏足够耐热性的缺点在长时期内限制了設計者們提高电机和电器的工作溫度。玻璃纖維电气絕緣材料的制成仅解决了問題的一部分，因为浸漬或胶粘用的有机化合物还是限制了玻璃、有机物綜合絕緣的耐热性。只有在新等級的材料——具有很高耐热性和耐湿性的硅有机聚合物（聚有机硅氧烷）制成后，才保证了能长期在 $180 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 下工作的电气絕緣体的获得。1935 年，苏联首先开始了硅有机聚合物（聚有机硅氧烷）制造方法和性能的研究，到 1937 年，最早发表了以烷（芳）基卤硅烷或烷（芳）基烷氧基硅烷型硅有机化合物单体先行水解、继而縮合成具有工业价值的树脂产物的制造方法[1-1]。1939 年已經制成各种聚有机硅氧烷树脂，它的特性証明了它是一种耐热的电介质[1-2]。

聚有机硅氧烷由有机和无机元素所构成，它的不平常的性能是由于石英的耐高热性与有机聚合物特有的彈性相結合的結果。例如，以聚

有机硅氧烷和玻璃纖維为基础的层压制品能够在 200°C 下长期工作,并能短時間經受达 500°C 高溫的作用;聚二甲基硅氧烷橡胶能耐 180°C 高溫的长期作用,并能承受周期性高溫至 260°C 。聚有机硅氧烷对潮湿、低温、化学药剂具有特別优异的抵抗能力,能防止氧化,能长期地抵抗烈日和臭氧的作用。因此,它的使用寿命至少要比普通的有机聚合物长10倍。

聚有机硅氧烷的介电性能不但很高,而且在廣闊的温度範圍內很少变化。

聚有机硅氧烷的重要特点是其性能随引入其組份內的有机基的不同而发生十分显著的变化。工业用的聚合物含有甲基、乙基和苯基,它們影响到聚合物的耐热性、低温时的彈性、硬化速度以及硬度。聚有机硅氧烷如与有机树脂相結合,就能使后者具有更高的耐热性,更好的电气性能和耐湿性能,并延緩了它的热老化过程。聚有机硅氧烷树脂与有机聚酯树脂相混后,能制得适于在 200°C 下工作的絕緣塗漆。

聚有机硅氧烷树脂及以其为基础的漆創造了現以CB級聞名的电气絕緣新等級,它的工作温度比B級絕緣高 50°C ,亦即由 130°C 提高到 180°C 。但是,如所周知,最近已有某些基于聚有机硅氧烷的絕緣材料能够长期地經受 200°C 高溫的作用。

在为实现苏共廿次党代表大会对电机制造工业和电工技术所提出的任务方面,耐热的CB級絕緣材料起着重要作用。因为,应用了它,就有可能創制出更为完善的电机、变压器和电器結構,提高其工作可靠性,大大增长其使用寿命,在許多数情况下,还能使其体积縮小达40%。采用CB級絕緣来制造新型干式变压器也有同样重要的意义。

某些聚有机硅氧烷,对于玻璃、玻璃布、絲綢、棉織纖維、紙、陶瓷等材料能賦以抗水性质。它对于金屬零件的精密鑄造、耐燃防腐塗復用漆、耐热潤滑剂、液压介质和防震液体、耐热和耐燃塑料等的制造也有很大意义。

本书将叙述硅有机聚合物及以其为基础的各种材料的基本性能。

作 者

目 次

序	5
第一章 硅有机电介质聚合物分子的 基本元素: 碳、硅、氧	7
第二章 聚有机硅氧烷合成的一般原理	20
I. 单体硅有机化合物的制造方法	20
II. 硅有机聚合物生成和转化反应的机理	24
1) 二官能基化合物在无水介质中合成聚有机硅氧烷	24
2) 二官能基化合物在水介质中合成聚有机硅氧烷	29
3) 三官能基化合物合成聚有机硅氧烷	35
4) 决定聚合物生成反应基本方向的条件	39
5) 聚合反应	41
第三章 线型聚有机硅氧烷的结构和性质	49
第四章 网状和体型聚合物的结构和性质	77
第五章 聚有机硅氧烷树脂的热裂解	89
第六章 硅有机液体绝缘材料	114
1) 聚二甲基硅氧烷液体	121
2) 聚乙基硅氧烷液体	138
第七章 硅有机弹性体及其为主的绝缘材料	149
1) 聚有机硅氧烷弹性体	149
2) 聚有机硅氧烷橡皮的电气性质	165
3) 化学稳定性	168
4) 聚二甲基硅氧烷橡胶的加工	170
5) 聚有机硅氧烷橡皮的应用	173
第八章 硅有机树脂、漆和瓷漆	177
I. 聚有机硅氧烷树脂的基本性质	177
1) 聚甲基硅氧烷树脂	178

03032

2) 聚乙基硅氧烷树脂	181
3) 由乙基三乙氧基硅烷制得的树脂	185
4) 聚芳基硅氧烷树脂	188
5) 混合的聚烷基(芳基)硅氧烷树脂	192
II. 硅有机漆	196
III. 聚二甲苯基硅氧烷瓷漆	209
IV. 塗复用№9 耐热防蚀瓷漆	214
第九章 以硅有机树脂和漆为基础的电气絕緣材料	215
I. 由云母剥片制成的絕緣材料	215
1) 耐热塑型和衬垫云母板	216
2) 耐热柔软云母板	219
3) 玻璃布柔软云母紙	220
4) 玻璃布云母带	222
5) 无纺玻璃絲膜云母带	225
II. 以玻璃布为主要成分的絕緣材料	226
III. 层压制品	232
IV. 塑料	236
V. 以碎云母和聚有机硅氧烷制成的电气絕緣材料	243
VI. 硅有机絕緣綫	251
1) 石棉絕緣綫	255
2) 聚二甲基硅氧烷橡胶絕緣綫	257
第十章 硅有机聚合物的应用	260
I. 聚有机硅氧烷絕緣在电机中的应用	260
II. 聚有机硅氧烷絕緣在变压器中的应用	267
III. 硅有机化合物在提高纖維素及其他纖維材料抗水能力方面的应用	271
IV. 增强陶瓷和玻璃的抗水性能	277
V. 以浸漬方法提高多孔材料的抗水性能	281
VI. 聚烷基硅氧烷液体的应用	285
VII. 聚有机硅氧烷在防护塗层方面的应用	294
俄中名詞对照表	300

73.173
180

耐热硅有机絕緣材料

安德里阿諾夫著

湯永年譯

鄒時琪校

(34829/34)
8248P/OP

机械工业出版社

出版者的話

本书探討了硅有机聚合物及以其为基础的各种电气絕緣材料的基本性质，闡述了合成聚有机硅氧烷的一般原理，引述了苏联已投入生产的各种硅有机树脂、漆、橡胶及其他材料的特性，并論及它們在工业中的应用問題。

本书可供工厂的工程技术人員、實驗室和研究所的研究人員，以及与电气絕緣技术有关的专业人員参考。

苏联 К. А. Андрианов 著 ‘Теплостойкие кремнийорганические диэлектрики’ (Госэнергоиздат 1957 年第一版)

* * *

NO. 3122

1960 年 3 月第一版 1980 年 3 月第一版第一次印刷

787×1092 $1/32$ 字数 201 千字 印張 97/16 0,001—2,350 册

机械工业出版社(北京阜成門外百万庄)出版

机械工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

北京市书刊出版业营业登记证出字第 008 号 定价(11) 1.45 元

目 次

序	5
第一章 硅有机电介质聚合物分子的 基本元素: 碳、硅、氧	7
第二章 聚有机硅氧烷合成的一般原理	20
I. 单体硅有机化合物的制造方法	20
II. 硅有机聚合物生成和转化反应的机理	24
1) 二官能基化合物在无水介质中合成聚有机硅氧烷	24
2) 二官能基化合物在水介质中合成聚有机硅氧烷	29
3) 三官能基化合物合成聚有机硅氧烷	35
4) 决定聚合物生成反应基本方向的条件	39
5) 聚合反应	41
第三章 线型聚有机硅氧烷的结构和性质	49
第四章 网状和体型聚合物的结构和性质	77
第五章 聚有机硅氧烷树脂的热裂解	89
第六章 硅有机液体绝缘材料	114
1) 聚二甲基硅氧烷液体	121
2) 聚乙基硅氧烷液体	138
第七章 硅有机弹性体及其为主的绝缘材料	149
1) 聚有机硅氧烷弹性体	149
2) 聚有机硅氧烷橡皮的电气性质	165
3) 化学稳定性	168
4) 聚二甲基硅氧烷橡胶的加工	170
5) 聚有机硅氧烷橡皮的应用	173
第八章 硅有机树脂、漆和瓷漆	177
I. 聚有机硅氧烷树脂的基本性质	177
1) 聚甲基硅氧烷树脂	178

03032

2) 聚乙基硅氧烷树脂	181
3) 由乙基三乙氧基硅烷制得的树脂	185
4) 聚芳基硅氧烷树脂	188
5) 混合的聚烷基(芳基)硅氧烷树脂	192
II. 硅有机漆	196
III. 聚二甲苯基硅氧烷瓷漆	209
IV. 塗复用№9 耐热防蚀瓷漆	214
第九章 以硅有机树脂和漆为基础的电气絕緣材料	215
I. 由云母剥片制成的絕緣材料	215
1) 耐热塑型和衬垫云母板	216
2) 耐热柔软云母板	219
3) 玻璃布柔软云母紙	220
4) 玻璃布云母带	222
5) 无纺玻璃絲膜云母带	225
II. 以玻璃布为主要成分的絕緣材料	226
III. 层压制品	232
IV. 塑料	236
V. 以碎云母和聚有机硅氧烷制成的电气絕緣材料	243
VI. 硅有机絕緣綫	251
1) 石棉絕緣綫	255
2) 聚二甲基硅氧烷橡胶絕緣綫	257
第十章 硅有机聚合物的应用	260
I. 聚有机硅氧烷絕緣在电机中的应用	260
II. 聚有机硅氧烷絕緣在变压器中的应用	267
III. 硅有机化合物在提高纖維素及其他纖維材料抗水能力方面的应用	271
IV. 增强陶瓷和玻璃的抗水性能	277
V. 以浸漬方法提高多孔材料的抗水性能	281
VI. 聚烷基硅氧烷液体的应用	285
VII. 聚有机硅氧烷在防护塗层方面的应用	294
俄中名詞对照表	300

序

整个电气工业的发展是与电气絕緣材料的生产和电介质理論的发展分不开的。在电气工业发展的初期，对絕緣材料的要求不高，因而普通的常用材料，如：各种天然的树脂、橡胶、植物油、纖維和某些像陶瓷、玻璃、云母之类的无机材料就已能满足需要。

随着电气工业的发展，对电气絕緣材料的需求急驟增长，要求的品种也日益繁多。既要絕緣能耐高溫、电气和机械应力的作用，还要它具有良好的耐湿性和足够的柔韌性。因此，现已开始广泛采用各种合成的高分子有机化合物：酚醛树脂、聚乙烯醇縮醛树脂和聚酯树脂等。

高压、特别是高频技术需要介电損耗极小的电介质。为满足高频技术的需要，已經合成下列聚合物：聚苯乙烯、聚二氯苯乙烯、聚异丁烯、聚乙烯和聚四氟乙烯。为保持电机和电器的长期使用寿命，所用的絕緣应具有能在繁重运轉条件下长期保持不变的异常稳定的性能。特别是能长期耐高溫作用的性能更为重要。有机纖維电介质及所用浸漬材料缺乏足够耐热性的缺点在长时期内限制了設計者們提高电机和电器的工作溫度。玻璃纖維电气絕緣材料的制成仅解决了問題的一部分，因为浸漬或胶粘用的有机化合物还是限制了玻璃、有机物綜合絕緣的耐热性。只有在新等級的材料——具有很高耐热性和耐湿性的硅有机聚合物（聚有机硅氧烷）制成后，才保证了能长期在 $180 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 下工作的电气絕緣体的获得。1935 年，苏联首先开始了硅有机聚合物（聚有机硅氧烷）制造方法和性能的研究，到 1937 年，最早发表了以烷（芳）基卤硅烷或烷（芳）基烷氧基硅烷型硅有机化合物单体先行水解、继而縮合成具有工业价值的树脂产物的制造方法[1-1]。1939 年已經制成各种聚有机硅氧烷树脂，它的特性証明了它是一种耐热的电介质[1-2]。

聚有机硅氧烷由有机和无机元素所构成，它的不平常的性能是由于石英的耐高热性与有机聚合物特有的彈性相結合的結果。例如，以聚

有机硅氧烷和玻璃纖維为基础的层压制品能够在 200°C 下长期工作,并能短時間經受达 500°C 高溫的作用;聚二甲基硅氧烷橡胶能耐 180°C 高溫的长期作用,并能承受周期性高溫至 260°C 。聚有机硅氧烷对潮湿、低温、化学药剂具有特別优异的抵抗能力,能防止氧化,能长期地抵抗烈日和臭氧的作用。因此,它的使用寿命至少要比普通的有机聚合物长10倍。

聚有机硅氧烷的介电性能不但很高,而且在廣闊的温度範圍內很少变化。

聚有机硅氧烷的重要特点是其性能随引入其組份內的有机基的不同而发生十分显著的变化。工业用的聚合物含有甲基、乙基和苯基,它們影响到聚合物的耐热性、低温时的彈性、硬化速度以及硬度。聚有机硅氧烷如与有机树脂相結合,就能使后者具有更高的耐热性,更好的电气性能和耐湿性能,并延緩了它的热老化过程。聚有机硅氧烷树脂与有机聚酯树脂相混后,能制得适于在 200°C 下工作的絕緣塗漆。

聚有机硅氧烷树脂及以其为基础的漆創造了現以CB級聞名的电气絕緣新等級,它的工作温度比B級絕緣高 50°C ,亦即由 130°C 提高到 180°C 。但是,如所周知,最近已有某些基于聚有机硅氧烷的絕緣材料能够长期地經受 200°C 高溫的作用。

在为实现苏共廿次党代表大会对电机制造工业和电工技术所提出的任务方面,耐热的CB級絕緣材料起着重要作用。因为,应用了它,就有可能創制出更为完善的电机、变压器和电器結構,提高其工作可靠性,大大增长其使用寿命,在許多数情况下,还能使其体积縮小达40%。采用CB級絕緣来制造新型干式变压器也有同样重要的意义。

某些聚有机硅氧烷,对于玻璃、玻璃布、絲綢、棉織纖維、紙、陶瓷等材料能賦以抗水性质。它对于金屬零件的精密鑄造、耐燃防腐塗復用漆、耐热潤滑剂、液压介质和防震液体、耐热和耐燃塑料等的制造也有很大意义。

本书將叙述硅有机聚合物及以其为基础的各种材料的基本性能。

作 者

第一章 硅有机电介质聚合物 分子的基本元素：碳、硅、氧

聚有机硅氧烷是由硅和氧原子构成分子主链的聚合物，因而不同于所熟知的仅由碳原子或由碳与氧、碳与氮、碳与硫原子构成其分子主链的有机聚合物。

硅与碳同属于ⅣA族元素周期表中的第四族，均为四价元素，但其性质有显著差别。

在微量碱的存在下，硅能与水反应而生成正硅酸，失水后转化为二氧化硅，而碳与水不起作用。

硅对于含氧化合物的活性较碳为高。硅在 150°C 时能为空气中的氧所氧化，而无定形碳须在 300°C ，石墨只有在 573°C 时才能被氧化[1-3]。高温下，元素硅甚至于在二氧化碳气流中也能氧化，此时，它使碳还原。

硅很难形成只由硅原子组成的分子链，例如—Si—Si键的分子链。含有一Si—Si键的化合物是不耐热的；它很易遇氧而氧化，由带有一Si—Si键的化合物转变为带有一Si—O—Si键的化合物。而碳则很容易生成完全稳定的、带有一C—C键的分子链；例如：石墨、聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等。

由于碳的电子层结构($1s^2 2s^2 2p^2$)与硅($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$)相似，所以往往认为这二个元素的化学作用应该相近，而硅碳键在很大程度上也类似于碳碳键。但是，硅碳键应被视为二个不同元素的键。硅与碳的化合物——金刚石——有几种

不同的晶型，这些晶型可以构成不同结构的碳化硅。金刚石具有相当于碳化硅的正四面体结构（假如金刚石完全为等价原子所组成的话）。金刚砂的晶格常数是 $4.35 \text{ \AA}$ ，而金刚石的晶格常数是 $3.65 \text{ \AA}$ ，比较了这两个常数值以后，就可以看出硅原子的半径大小对晶格常数值的影响。金刚砂晶体的密度（3.17）也比金刚石（3.51）为小，这是因为原子量较大的硅使碳化硅的晶格常数相应增大之故。碳化硅具有较大的原子距离也表现在它的熔点数数值上（金刚砂为 2700°C ，而金刚石为 3500°C ）和较低的升华温度上。这就表明了：金刚砂中的硅碳键实际上比金刚石中的碳碳键更不牢固，碳化硅在熔点温度时即遭破坏。根据金刚砂和金刚石的热分解试验确定，碳硅键能为 57.6 千卡/分子。碳碳键能为 58.6 千卡/分子。这一差异小于所想像的金刚砂和金刚石的差异。这也说明，可能硅有机化合物中的一 $\text{Si}-\text{C}$ 键的热稳定性应近似于有机化合物中一 $\text{C}-\text{C}$ 键的热稳定性。

对硅碳键一般性质的考察只能得到一些表面的概念。还必须研究分子主要构成部分的影响。为探明这一问题，应该进而述及不同元素之间的共价键原理，然后将这一原理应用到有碳硅键参与的、已知其反应速度和化学机理的反应中。在门捷列也夫的周期表中，硅与碳同属第四族，但周期不同。因而，按其化学本性来说，硅是比碳带有更大正电性的元素，因为在门捷列也夫元素周期表的每一族中，正电性是随着它们原子量的增加而递增的。硅比碳更容易失去电子，由此可知，硅碳共价键中电荷的不同分布情况应为：形成 $\text{Si}-\text{C}$ 键的电子移近碳原子，这是因为碳原子核中的电荷未受阻于更为稠密的 L -电子层，因而它对构成键的电子表现了更

强的庫倫引力。因此，当都連有相同的取代基时，碳原子就比硅原子帶有更大的負电性。

理論上計算共价鍵极性的常用近似方法只适用于最簡單的分子，它根据引入分子組成中的原子的电子亲和力数值来度量，电子亲和力值可按某一原子与其电子間的吸引力能来測定。此值取决于分子結構，它对于不同的元素是不一样的。

下面引示了一些对我们有用的元素的电子亲和力数值：

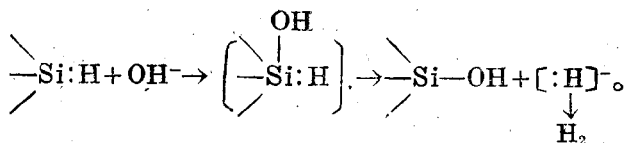
元 素	Mg	Al	Si	H	P	C	S	Cl	N	O	F
绝对电子亲和力千卡/克原子……	173	218	259	312	354	370	405	446	535	635	721
氢电子亲和力 (H=1.00)……	0.55	0.70	0.83	1.00	1.13	1.19	1.30	1.43	1.71	2.03	2.31

由此可見，在有机或硅有机化合物里常遇到的元素中，氢比碳帶有更大的正电性。如果根据电亲和力来比較，則硅屬於金屬。在碳鏈中引入硅将比引入氯会引起更强的极化。

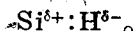
所以，硅碳鍵的极性决定了产生和引导离子和分子加入反应的能力。

在某些适合于与碱发生反应（在极性更强时，甚至于能与水发生反应）的条件下，可以推想到，負离子(OH)⁻对带有正电性的硅比对带有負电性的碳更易接近些。因此，一方面形成了带 Si—OH 鍵的产物（或其縮合产物），另一方面，形成了带 C—H 鍵的产物。硅有机化合物在适当的条件下与氯化氢反应时，根据类似的原理，氢（作为負氢离子）应与带有正电性的硅作用，因而在反应产物中可能出现 Si—Cl 和 C—H 鍵。显然，碳或硅原子上的其他的取代基的特性可能

增强,也可能减弱键的反应能力,这将取决于取代基增强抑或减弱C—Si键的极性。但是,过份简单地用部分离子特性来解释碳硅键的化学行为,是不正确的。如果研究了氢化物CH₄(甲烷)和SiH₄(硅烷),我们就会发现,硅与氢负电性之间的差别只比碳与氢负电性之间的差别稍小一点。如果这种差别是进行反应的主要因素,那末应当认为硅烷与甲烷具有同样的稳定性和惰性,而事实上并不如此。从硅烷很易受碱水作用而分解的事实可以推断,我们还应该在上述讨论中加入一些其他的内容,特别是应该联系到硅和碳与参加反应的离子或其他试剂之间的负电性的差值。因为硅比氢具有更大的正电性,所以它更易接近OH基,并能使氢原子与其电子对一起脱落,这是由于硅部分氧化时的放热反应所释出的能量而引起的:



如我们以下列符号来表示局部离子化倾向,则此转化的第一步可以这样来理解:



此处 δ^+ 和 δ^- 表示电子电荷总数的可分部分。如果我们也为甲烷写出一个类似的示意式,那末,就很容易找到对所观察到的反应惰性的解释,因为,碳的正电性比氢更小: $\text{C}^{\delta-} : \text{H}^{\delta+}$ 。

所以,撞击着的离子(OH)⁻应该引向氢,产生H—OH键而生成水,此时,又重新回到原来的状态,其自由能没有