

有机硅高聚物的特性 及其應用

杨冬麟 杨大海 編著

化学工业出版社

54.57
726
C2

有机硅高聚物的特性 及其應用

杨冬麟 杨大海 編著

2K598/28

化学工业出版社

有机硅高聚物具有独特的耐温、防潮及介电性能，在国民经济中已经起了日益重要的作用；为此，本书着重叙述了有机硅高聚物的特性及其应用，并结合我国的生产及应用情况，重点介绍了硅树脂的特性与应用。

硅油用途更为广泛，在此也作了比较详细的叙述，但主要参考麦克格罗所著“有机硅高聚物及其用途”一書。

本書适用于应用者与制造者之参考，亦可供研究者或教学之用。

最后列有各国主要有机硅高聚物制品的性能及用途，以供制造与应用时参考。

参加有机硅高聚物制造与应用的研究者有：傅积资、王准云、刘静萍、韓振山、温金諾、馮兆祥、刘庆林、冉高澤、黃翹、李淑娟及有机硅試驗車間全体工人同志。

本書附录，由韓振山同志整理。

有机硅高聚物的特性及其应用

楊冬麟 楊大海 編著

化学工业出版社(北京安定門外和平北路)出版

北京市书刊出版业营业许可出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华書店发行

開本：787×1092¹/₃₂

1958年12月第1版

印張：2³⁰/₃₂

1958年12月第1次印刷

字數：60千字

印數：1—3000

定價：(10) 0.33元

書號：15063·0356

目 录

第一章	前 言	4
第二章	工业用有机硅高聚物的分类	6
第三章	有机硅树脂的特性与应用	8
第四章	硅油、硅脂及硅油混合体的特性与应用	19
第五章	有机硅橡胶的特性与应用	46
第六章	工业制造方法	50
附录	各国主要制品的性能与用途	61
	参考文献	83

1469618

54.57
726
C2

有机硅高聚物的特性 及其應用

杨冬麟 杨大海 編著

2K598/28

化学工业出版社

有机硅高聚物具有独特的耐温、防潮及介电性能，在国民经济中已经起了日益重要的作用；为此，本书着重叙述了有机硅高聚物的特性及其应用，并结合我国的生产及应用情况，重点介绍了硅树脂的特性与应用。

硅油用途更为广泛，在此也作了比较详细的叙述，但主要参考麦克格罗所著“有机硅高聚物及其用途”一書。

本書适用于应用者与制造者之参考，亦可供研究者或教学之用。

最后列有各国主要有机硅高聚物制品的性能及用途，以供制造与应用时参考。

参加有机硅高聚物制造与应用的研究者有：傅积资、王准云、刘静萍、韓振山、温金諾、馮兆祥、刘庆林、冉高澤、黃翹、李淑娟及有机硅試驗車間全体工人同志。

本書附录，由韓振山同志整理。

有机硅高聚物的特性及其应用

楊冬麟 楊大海 編著

化学工业出版社(北京安定門外和平北路)出版

北京市书刊出版业营业许可出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华書店发行

開本：787×1092¹/₃₂

1958年12月第1版

印張：2³⁰/₃₂

1958年12月第1次印刷

字數：60千字

印數：1—3000

定價：(10) 0.33元

書號：15063·0356

目 录

第一章	前 言	4
第二章	工业用有机硅高聚物的分类	6
第三章	有机硅树脂的特性与应用	8
第四章	硅油、硅脂及硅油混合体的特性与应用	19
第五章	有机硅橡胶的特性与应用	46
第六章	工业制造方法	50
附录	各国主要制品的性能与用途	61
	参考文献	83

1469618

第一章 前 言

近十年来,有机硅高聚物在工业上的应用日益广泛而重要,特别是在电机制造工业与国防工业中,已经起了卓越的效果,这应该首先归功于在1937年最先提出有机硅高聚物应用的苏联化学家K. A. 安德烈諾夫 (Андреев) 为首的有机硅化学派创造性的贡献。^{①②}

我国在解放以后,党和政府注意了有机硅化合物在配合电气工业国防工业中的重要性,所以早在1951年已经在化工研究院与中国科学院先后展开了广泛的研究。目前也已经建立了中间试验工厂,并已生产出各种耐高温、防潮、电机用及无线电绝缘树脂,以及建筑用防潮涂料,近代航空用高温涂料等制品。

有机硅高聚物具有极宝贵的耐高温、防潮的独特性能,例如硅树脂及橡胶虽在200°C 高温下长期老化,仍能保持其原有的外观及较高的介电、机械、防潮性能;而一般有机树脂或橡胶,在高温下,则迅速发生强烈的热氧化裂解,使高分子性能引向脆弱,从而导致介电与机械性能的完全丧失。

由于这些独特的性能,利用有机硅高聚物作为新型的电绝缘材料,则不仅使用寿命可延长至10倍以上,而且还可使电机之体积与重量缩减40%左右。这不但可以大量节约有色与黑色金属,更重要的是以硅树脂绝缘的电机,可以在极其恶劣的环境中,高温达180~200°C,相对湿度达95~98%的不良条件下安全运转。这在矿区、轧钢、曳引、机车、船舶、航空及热带地方,更感到迫切的需要。

这种具有高度优越性能的电绝缘树脂,已经研究成功,并在哈尔滨电机厂已用于制造我国第一台巨型汽轮发电机,其结

果极令人满意，现正在进一步研究具有更高性能的硅树脂以供世界上最大的长江三峡水电站的绝缘之用。有机硅树脂不仅在电机工业中起了技术革命的作用，而且在其他很多工业上亦有其突出的用途，例如中国制造的抗热达 500°C 的高温涂料已可满意的用作喷气式飞机高温部分的抗热涂料，而一般有机树脂制得之高温涂料，耐热最高不超过 300°C ，用于建筑防水剂，可以防风化，拒水，延长建筑物的寿命。化工研究院出产的这种高度拒水性的建筑防潮涂料已经应用于北京人民英雄纪念碑，使祖国人民将永远能观看到伟大的人民战士巍然崭新的雄姿。我国生产的无线电用有机硅防潮剂，亦早在抗美援朝期间支援了战斗任务，因为在极其潮湿的山洞内安全可靠的运用各种无线电设备，是很重要的。

有机硅化合物又可以制成油状物，这种硅油具有很多特性，如抗热性高、防水性好、介电性强、切变影响小、对化学药品的抗力高、对金属无腐蚀作用、挥发性小、着火点高、流动点低，并能制成从0.65厘泊到1,000,000厘泊各种不同粘度的硅油。更可贵的是这些硅油的粘度对温度的影响很小。由于这些特性，有机硅油可以用于很多方面而具有卓越的效果，如用于极高温与低温的机械润滑，用于高效能的消泡剂（只需十万到百万分之一）、抗震剂、“液体弹簧”脱模剂、打光剂、玻璃、陶瓷及无线电用的防潮剂、改进橡胶老化与抗磨的填充剂、改进油漆浮脱与起皱的填充剂、耐温热传导介质，纤维防潮用以制造高级雨衣的防潮剂、扩散抽气机用的液体、改进硬蜡抗氧性质的填充剂，作为高压衬垫用玻璃布的润滑剂等等，用途极为广泛（以上很多应用制品我国大部均已研究成功，短期内即将投入生产）。

关于有机硅高聚物在资本主义国家内发展也很大，以美国为例，1950年时总产量为1000吨，1956年为6000~7000吨，

1957年时已增加到15,000吨。

英国在1956年仅为600吨，日本1956年为300吨。我国虽然在目前仅有化工研究院試驗車間約 40 吨产量的规模，但是在1959年沈阳、北京、上海三地的工厂建成以后，估計可达1000吨以上，一跃而居欧、亚两洲的首位(除去苏联，据初步了解，苏联在1956年为7000吨)。

到目前为止，影响世界各国有有机硅高聚物发展的最主要因素是价格問題，以去年日本的情况为例，有机硅制品的价格約为聚氯乙烯的三十倍强，因此在应用方面就不能不受到很大的限制。

但目前我国已研究成功具有最高經濟效果的合成方法，并且所有副产品均能加以完善的利用，加之作为基本原料的砂石、煤炭、氯气、天然气在我国是非常丰富的。在我国南部各省处于亚热带地区，气候非常潮湿，以及我国地大、人多、海岸长、河流多(意味着船舶多)、鋼鐵厂多、矿山多、水力发电站多等等，这些都是最需要应用有机硅，以解决其特定困难的工业厂矿等部門，因此我国有机硅的研究、生产与应用也将必然随着工业大跃进的新形势，突飞猛进地迅速发展。

为此，我們重点介紹有机硅高聚物的特性与应用，以求在我国伟大的社会主义建設中發揮有机硅高聚物的最高效能。

(关于制造与生产問題已另文发表，本书不作詳細叙述)

第二章 工业用有机硅高聚物的分类

工业用有机硅高聚物多半是以甲基单体或甲基与苯基单体使其水解縮合制成，或与其他有机树脂制成冷混或共縮合体。这类制品，按其本身的形态可分为三大类型，即硅油、硅树脂、硅橡胶；如按其工业制品的性质，又可以概括分以下五大类。

1. 有机硅液体

有机硅液体为一种具有高度耐热，抗氧化性能的液体，可以按工业的需要制成各种不同粘度的液体，这类液体大部分具有低的蒸汽压与高的着火点。主要应用于防水剂、消泡剂、防震液体、液体弹簧、脱模剂、防溅剂、油漆改进剂、橡胶改进剂、抗热性的增塑剂、介电性液体、热导体等用途。

2. 有机硅混合物

有机硅混合物为一种类似石油脂的物质，其配制方法是以一定粘度的硅油加入非常细小的二氧化硅的微粒制成。这种制品在热的状态下不流动，并具有很好的防潮与电气性能，具体应用于开关的润滑剂，亦可用作泵的封闭填充物的浸渍，特别是在高温及腐蚀性的条件下更具有效果。这种制品亦可用作脱模剂，热封法的封闭剂，以及用于电气设备中连接用的封闭剂。

3. 润滑剂(润滑脂与液体)

这种制品是以有机硅液体加入碳黑或者某种特别皂制成，这种产品也是不流动的，主要应用于高温与低温下的封闭轴承的润滑。

4. 有机硅树脂

这类制品在电气绝缘材料中用途最大，可以制造各种耐高温防潮的电绝缘制品用于电机之制造，如层压材料，玻璃云母制品，云母制品，玻璃漆布等材料，并可用于制造耐高温达 500°C 的高温涂料，改进油漆的老化性能及抗气候性能，用于建筑物的防潮拒水，亦可用作脱模剂。这类制品都具有优良的

抗氧化、防水及电絕緣性能。

5. 有机硅橡胶

这种橡胶虽然在結構上与有机橡胶区别很大，但在物理性能上却很接近。有机硅橡胶在抗张强度与耐磨性能上較一般橡胶为差，但其特点在于能在很广濶的温度范围内应用，这是一般橡胶无法胜任的。除此以外硅橡胶还能抗很多种化学药品的侵蚀，对臭氧的抗力也强。硅橡胶的具体用途也是非常广泛的，如用作玻璃布的增强制品，因其质量很輕，可供航空用的輸送管道，并可用于制造耐高溫及抗寒的机械用衬垫，可用于金属、陶瓷、玻璃等表面的涂层，亦可用作制造层压材料、各种管子、电纜、封閉剂等。这类制品都具有在極高温度与極寒冷的情况下保持弯曲性、弹性以及介电性能，并都具有抗化学药品腐蝕与防水的能力。

第三章 有机硅樹脂的特性与应用

有机硅樹脂具有耐高溫、防潮及高溫的介电性能，因此被采用为制造电絕緣材料、高溫涂料、防潮涂料等制品，这类制品远較一般有机樹脂制得者优越。

我国已經在这一方面展开了广泛的研究，并已取得一定的結果。这些产品包括电机絕緣樹脂、高溫涂料、防潮涂料、无綫电用防潮絕緣涂料等，均已投入中間生产，并已用于各工业部門，有机硅樹脂按其应用可以分为以下几类：

- 一、电絕緣用樹脂
- 二、高溫涂料及耐气候性的涂料
- 三、防潮涂料
- 四、有机硅塑料

一、电絕緣用硅树脂

长期以来对于电机設計者与研究者來說，最感困难的即缺乏一种理想的耐热防潮、机械、介电等性能都很好的电絕緣用树脂，因此在很多問題上就不能不使电机的設計与制造工艺过程引向复杂化。为了解决这一問題，各国研究者竞相研究，例如，当一种耐热性不高的电絕緣树脂用于电机的制造，設計者为了使电机能获得較长的使用寿命，就不能不考虑到将电机的温升降低，但这样就等于使电容量减小，这对于电机效果來說，是极其严重的。

再如用瀝青漆作为电机之絕緣时(用于大型电机之制造)就具有下列缺点：

1. 由于机械强度不高，因而在制造工艺过程中，下綫过程中便容易使絕緣受到破坏。

2. 由于机械强度不高，因而在运轉过程中容易使絕緣变形，从而导致絕緣的破損。

3. 由于不耐高热，当温度高时，性質变軟失去其机械强度，且在高温时电性能亦下降等等这类现象，很易导致絕緣破坏。

4. 由于不耐高温，当在高温下长期操作时，則树脂由于不断发生热氧化裂解的老化作用，因而首先失去其机械性能，其次就发生碳化现象，从而导致絕緣的破坏，甚致严重时造成短路。

5. 由于不耐高温及电性能不好，特别是耐电量不高，因此在工作条件下，特别是在高压的定子綫圈内，就会由于耐电量差而导致电性能及机械强度的急剧下降。

人們很容易理解一只大型电机一般可以供应一个城市的用电，象上述这种情况，显然給国民經济带来非常严重的后果。

再如，在矿区用的电机軋鋼用电机、曳引电机、电气火車、船舶电机、航空用电机、热带电机具有腐蝕性气流的化工厂用

电机等等。这些电机在使用时的条件是非常恶劣的，例如在矿区内工作的电机经常有过负荷的现象，使电机产生高温。如用普通 A 级或 B 级绝缘则电机之使用寿命极低，严重时甚至不足一年。再如曳引电机，这类电机之起动电流很大，因此普通绝缘也容易损坏，航空及船舶用电机则需要防潮与重量轻而容量高的电机，这些要求也是 B 及 A 级绝缘所无法解决的。钢铁厂用的轧钢用电机操作温度较高，因此 A 级 B 级绝缘常因高热而使绝缘老化裂解，热带电机则因暴露于较高的湿度下使绝缘不断的吸湿而引向绝缘的破坏。

上述种种恶劣的条件，如果用有机硅电绝缘树脂便能迎刃而解。

有机硅绝缘可以在 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，以及在高湿度 $95\sim 98\%$ 下（相对湿度）长期安全运转，这一独特的性能保证了有机硅绝缘制品能在极其不良的条件下安全运转。

由于有机硅电绝缘具有高度的抗热介电及防潮性能，因而在设计时可以提高电流密度，使电机之效率提高。一般采用这种绝缘可以在不变其电容量的情况下，使电机之体积或重量缩减 40% 左右，这可以大量节约硅钢片及有色金属——铜。根据试验，这种电机之寿命如与 B 级绝缘作比较约超过十倍以上。

例如化工研究院出产的有机硅电绝缘漆，已经由哈尔滨电机厂应用于我国第一台大型汽轮发电机的制造，其结果极令人满意。这一台电机的容量为 25000 千瓦。今将试验情况简略叙述如下：

抗压强度 这台电机转子的转速每分钟三千转，由此产生的最大离心力约 450 公斤。象这样大的离心力在较高的工作温度下，对于 A 级或 B 级绝缘而言，是难以支持的。由于在高温下 A 级或 B 级绝缘材料将遭到极其迅速的老化作用，其分子内部发生强烈的热氧化裂解，从而使绝缘引向脆弱性能，终于导

致机械强度的消失,使云母片在高速转动下飞散出来,致使整个绝缘系统瓦解。但是用我国自制的国产的有机硅电绝缘树脂作为绝缘材料,制成之线包可以在正常的工作温度下(130°C)保持大于700公斤的抗压强度,远远超过了转速所产生的离心力。在此温度下施以700公斤的压力,并在线卷间施加25伏电压的电流,保持两分钟,匝间无短路现象,且经过连续不断的反复加压试验,仍无短路现象。这一试验结果证明,电机在较高的工作温度下具有极大的可靠性。

抗拉强度 抗拉强度直接反映转子匝间的粘接性能,A级或B级绝缘由于不耐高温,如前所述,在高温下由于机械性能的消失,致使线卷的抗拉强度趋近于零,因此在高速度的转动下就不能不导致云母片的逐步飞散,使整个绝缘体系分解。但应用我国自制的有机硅电绝缘树脂,在较高的正常工作温度下其抗拉强度可以保持在30公斤以上,远远超过其他绝缘材料。这台电机之电容量据哈尔滨厂初步估计约提高30%,可以节约大量的硅钢片及有色金属(具体数据至目前尚未算出)。

以下再举一具体的例子:

同样为7.5马力的电动机,一台以有机树脂绝缘为原料,一台以有机硅树脂绝缘为原料,二者相互比较,则后者由于能够使电动机的体积缩小,重量减轻,因此成本可以降低20%,两类电动机所需原料价格及总价格的比较如表1:

表 1

	A级绝缘电动机	CB级(即H级)电动机
1.机座和转子(轴承除外)	47	26
2.轴承	4	4
3.硅钢片	21	13
4.绝缘材料	4	7
5.导线	10	10
6.绕组制造工艺	14	20
每台电动机总成本	100	80

注:上表是以A级绝缘的电动机的成本为100,作为比较计算基础,(国外结果)。

再以在国外应用有机硅制造大型电动机为例，同为 3000 轉，重量均为 1550 公斤，以 A 級絕緣制得者电容量为 110 仟瓦，而以 CB 級 (H 級) 即有机硅絕緣制得者其电容量可达 180 仟瓦；前者为 14.1 公斤/仟瓦，后者则为 8.6 公斤/仟瓦。这样每一台电动机就可以节约 40% 以上的硅鋼片及銅等重要原材料。

再举一变压器的应用情况为例：(国外結果)

A 級，B 級及有机硅絕緣 (H 級) 的变压器，重量与体积的比較如下表 2：

表 2

变压器 千瓦数	重 量 (磅)			重量节约%		容 积			容积节约	
	A 級	B 級	H 級	以 A 級 相比	以 B 級 相比	A 級	B 級	H 級	以 A 級 相比	以 B 級 相比
3	鋼	92	70	48	314	2200	1,020	862	61	15.5
3	鐵	—	—	42	54.5	—	—	862	61	15.5
25	鋼	420	295	244	42	5,750	5,750	3,600	30	37.0
25	鐵	—	—	215	49	5,750	5,750	3,600	30	37.0

从上表可以看出，有机硅絕緣树脂用于变压器之制造同样可以使电容量提高，不仅如此，这类变压器同样也可以在高温 180~200°C 及高湿相对湿度为 95~98% 的湿度内安全工作。

总之，利用有机硅作为电动机之絕緣，寿命长，容量高，且能在极沉重恶劣的环境中，如高温 200°C，高湿 95~98% 相对湿度下长期的安全可靠的工作。

有机硅电絕緣树脂不仅具有上述高度防潮及耐温，优良介电性能的特点，这类树脂对于一般化学药品腐蝕的抵抗也是比较突出的。这种絕緣树脂制成的馬达当处于强烈化学腐蝕的环境下，如高温度下，苛性溶液的滴口下面，以及在各种酸雾中，

运转时一般都能获得满意的结果。一般用于具有化学腐蚀性场合的马达,在制造时其最后热处理温度最好提高至 250°C ,这样便能使产品具有更高的抗腐蚀能力。下面两表即说明有机硅树脂(电绝缘用)及加入二氧化钛的有机硅涂料对于化学药品的抗力。

有机硅电绝缘树脂对各种化学药品的抗腐蚀能力 表 3

化 学 药 品	抵抗能力	化 学 药 品	抵抗能力
醋酸5%	好	二氧化硫(液)	坏
浓醋酸	坏	〃 (氧)	好
丙酮	坏	硫酸30%	好
浓氢氧化钠	好	磷酸5%	好
四氯化碳	坏	硫酸	好
氯气	好	硫酸铜50%	好
氟	中等	硬脂酸	好
汽油	坏	碳氢化合物	坏
过氧化氢3%	好	浓磷酸	好
浓盐酸	中等	三氯化铁	好
氯甲烷	坏	乙醇	好
矿物油	好	浓硫酸	坏
硝酸10%	好	甲苯	坏
浓硝酸	坏	水	好
碳酸钠2%	好	苯酚	好
氯化钠26%	好	液体氢	坏
氢氧化钠10%	好		
氢氧化钠50%	好		

以 TiO_2 为颜料的有机涂料,在 250°C 热处理一小时后对化学药品的抗力:

未加颜料的树脂对化学药品的抵抗,一般较之加入颜料者为好。