

国外 绝缘材料论文选



目 录

聚有机硅氧烷合成法 (罗亚军译)	(3)
聚二甲基锆——硅氧烷 (赵明译)	(43)
聚二甲基聚苯基硅氧烷 (刘亚光译, 谢和声校)	(48)
含有苯基硅氧烷链分子的环状有机硅化合物的合成 (谢和声译)	(54)
聚钛甲基硅氧烷和聚钛乙基硅氧烷 (谢和声译)	(58)
耐热性好, 机械强度高的有机硅橡皮 (广州 电器科学研究所供稿)	(65)
以糠醛与双丙酮醇以及含硼双丙酮醇酯相 相互作用的产物为基础的聚合物 (罗亚军译) ...	(71)
无机分子主链聚合物 (罗亚军译)	(77)
带无机链分子的型新聚合物的合成 (赵明译)	(96)
电绝缘中的漆聚合物 (金松生摘译, 罗亚军校)	(104)
对苯二甲酸 甘油聚酯薄膜生成物 (金松生 译, 朱家俊、罗亚军校)	(111)
无机聚合物 (罗亚军译)	(117)
环氧改良聚烯树脂 (李源学译)	(124)
合成树脂复盖层 (李源学译、陶淑范校)	(128)
三氟氯乙烯氟素树脂	(133)
聚胺酯电绝缘灌封胶 (王海亭译)	(141)
电机制造中的新型电绝缘材料 (金松生译)	(149)
如何选择恰当的绝缘漆 (广州电器科学研究所译)	(159)
有关结晶聚合体玻璃化温度问题的探讨 (谢和声译)	(169)

关于酚醛树脂热固化的机理问题 (張传愷譯)	(173)
新醇酸树脂乳状液 (繆喜譯、俞翔霄校)	(178)
漆包綫漆 (繆喜、荣丽芬譯、俞翔霄校)	(188)
硬化聚环氧化物及其形成产物的方法 (繆喜譯、俞翔霄校) ...	(198)
論絕緣漆的耐热性 (秦明譯、王書豪校)	(218)
某些塑料的物理机械性能和絕緣性能与溫度 的关系 (秦明譯、嚴惠芳校)	(223)
耐火的聚酯玻璃层压板 (秦明譯、荣丽芬、嚴惠芳校)	(230)
耐 热 的 玻 璃 胶 布 板 利用合成纖維增强热固性树脂 } (秦明譯、嚴惠芳校)	(236)
玻璃塑料用新型树脂和纖維 苯酚树脂浸漬的玻璃纖維塑料 } (秦明譯、嚴惠芳校)	(244)
苯酚塑料压制件的设计	
热带型电设备用的电絕緣塑料 (广州电器科学研究所供稿) ...	(255)
有机塑料的稳定性 (广州电器科学研究所供稿)	(269)
新型耐弧压塑粉 (广州电器科学研究所供稿)	(282)
玻璃胶布板的大气稳定性 (秦明譯、嚴惠芳校)	(289)
以聚胺酯为基础的漆包綫 (王海亭譯)	(296)
酚醛树脂生产的自动控制及調节 (李源学譯、罗亚军校)	(303)
二酚基丙烷和苯酚树脂生产中污水脫酚淨化 (朱家俊节譯) ...	(307)
云母剝片的生产机械化	(313)
有机硅和它在变压器结构中的应用 (广州电器科学研究所供稿)	(317)
对飽和直綫型聚酯的电离輻射作用 (謝和声譯)	(329)
电介質在湿热带气候条件下耐湿性和抗霉性 的研究 (广州电器科学研究所供稿)	(333)
霉菌对有塑料零件的电器的影响 (秦明譯)	(352)
高分子含磷化合物的应用 (罗亚军节譯)	(356)

聚有机硅氧烷合成法 (連載)

Н. Н. Соколов 著 羅亞軍 譯

目 次

前 言

导論, 聚有机硅氧烷的结构和性能

第一章 硅氧烷鍵生成反應

水解縮聚

与含氧試剂的反应

硅氧烷元素鍵的断开

官能团的反应

硅—碳鍵的断开

聚合

第二章 水解 (水解縮聚)

双官能单体水解

多官能单体水解

共水解

水解产物结构的电子显微研究

第三章 雜官能縮聚

聚有机硅氧烷合成

雜官能縮聚的中間产物

雜官能縮聚过程中的环化

烷基硅氧烷反应

分布的官能

第四章 聚合

有机环硅氧烷的结构对其聚合反应能力的影响

环状化合物的聚合

第五章 在聚有机硅氧烷热氧化破坏时硅氧键的生成

热氧化破坏

热弹性

第六章 試驗方法

結 論

前 言

本專題著作是系統地論述硅有机化合物化学中最重要部門之一——聚有机硅氧烷合成法的一个嘗試。本專題著作取材于文献資料和作者本人的著述。

主要注意力集中在聚有机硅氧烷合成的原理問題上，特別是，集中于合成所得聚合物的組成及結構上。因此，聚有机硅氧烷的工艺性能及技術应用問題仅在導論中加以簡略的闡明；单体化合物未加考察，而低分子有机硅氧烷之納入，其范围系以它用作聚合物合成的中間环节为限。

虽然有大量实验資料，但聚有机硅氧烷合成的若干原理問題目前还不能認為已全部解决。不少方面（水解产物組成和結構，杂官能縮合，热氧化破坏的机理，有机环硅氧烷的結構对其聚合能力的影响，聚有机硅氧烷的电子显微結構及其他）著者都是根据試驗做出相应的結論并根据所观察到的規律的理論解釋作出建議。毫无疑义的是，还要求进行更大量的实验和理論工作，以消除所研究的聚合物的合成問題中現存的不明确之处和矛盾。

許多合成問題和聚有机硅氧烷的研究是相互交錯着的。因此，为了研究双官能单体水解的規律应采用杂官能縮合法制出的二氯硅氧烷。查明共水解产物結構时，运用聚合反应法是相宜的。热氧化破坏現象的研究可加深对以多官能单体为基础的聚有机硅氧烷結構的認識。环状化合物聚合和环的强度問題在研究时不能不和单体在水解中的环化联系起来。聚有机硅氧烷生成过程的相互关联性造成了在各別章节間分配材料的困难。

本專題著作首先研究硅氧烷鏈各种生成反应的原理方面，然后，根据著者的著述更詳細地闡明各別的重要反应，并在結論中举出实验方法

的实例。

論述系限于有硅氧烷鍵的聚合物，而硅氧烷碳鍵和硅氧烷元素鍵則不在考察之列。

著者对 K. A. Андрианов 通訊院士致以深深的感謝，在写作本書过程中得到了他的一貫支持和宝贵的意見。

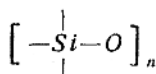
—— 著 者 ——

导 論

聚有机硅氧烷的結構和性能

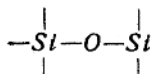
近年来，单体和聚合体硅有机化合物化学取得了很大的成就，对这门化学的发展有卓越贡献的是苏联科学家。关于化学这个新部门的神速发展可以从这点判断出来，仅仅在 20 年以前才发表了苏联研究者的第一批著作，从而开始了聚有机硅氧烷的研究及其技术上的应用。在最近十年，关于硅有机化合物的合成，结构和性能出现了数以千计的苏联研究者和外国研究者。硅有机产品及以之为基础的材料的生产有了广泛发展。这些产品在电工，无线电，橡胶，航空，金属加工，纺织及其他工业部门中获得了广泛的有效的应用。硅有机单体和聚合体化合物在技术中的各种应用对象可以指出的在 400 种以上。

在硅有机高分子化合物中聚有机硅氧烷取得了最重要的实际应用。聚有机硅氧烷的特点是，存在着重复出现的硅氧烷键节：

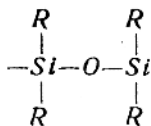


在主键中还存在着硅原子的有机基。

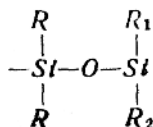
从而，在聚有机硅氧烷主键中每个硅原子都通过氧（硅氧烷键）与其他硅原子键合：



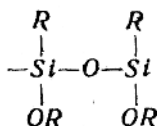
硅 (R) 的有机基或取代基可以是同样的：



或不同的，例如



硅的取代基有一部分可以是氢，氟，氯和若干其他元素，以及通过氧（醚键）与硅键合的有机基，如，

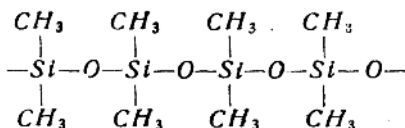


硅的不同取代基的存在造成了各种各样性能的聚有机硅氧烷。这些性能的变化取决于硅氧烷键的结构。

聚有机硅氧烷在结构方面的主要类型有：

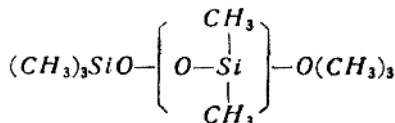
① 线型聚有机硅氧烷。和有机高分子化合物一样，是由二官能单体或环状低分子有机硅氧烷合成的。

开链聚有机硅氧烷的典型代表是聚二甲基硅氧烷橡胶



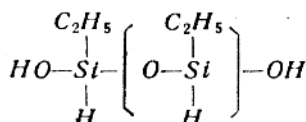
其平均分子量达 600000—900000，在较高的馏份中达 1290000 甚至 1960000。

这类聚合物的端基主要是羟基。带有硅的端部（固定）甲基



甲基，乙基或部份苯基的聚有机硅氧烷系用作液体。为了进行各种材料的疏水化，有时采用线型（与环状相混合）的，具有氢原子和硅的甲基

或乙基的聚有机硅氧烷。



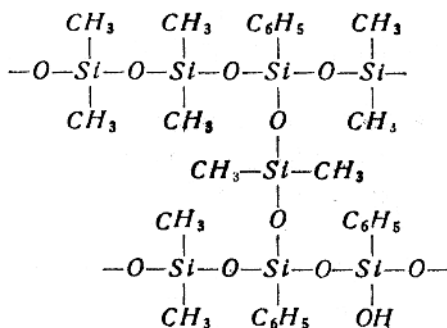
在合成过程中很多时候都给线型聚二甲基硅氧烷加入乙基，苯基，三氟丙基，氯甲基作为取代基。这一改性的目的是赋予橡胶以新的性能：与有机橡胶的相容性，高度耐寒性（苯基，氯甲基），耐油性（乙烯基三氟丙基）。

高分子聚有机硅氧烷借过氧化苯氧或其他药品的作用硫化。带有链端基的聚合物，由于缺乏硅的官能基，在其应用过程中不变化或很少变化。

对于聚有机硅氧烷的特征有典型性的是基的数量对硅的比。在线型聚合物，这个比 $R/\text{Si}=2$ 。

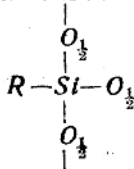
② 体型（非线型）聚有机硅氧烷，通常由双和三官能单体混合物或同一种三官能单体合成。由于存在着体型结构及剩余官能基，这些聚合物系属于热固类型，在热处理时转化为不熔或不溶状态。因此，体型聚有机硅氧烷主要用作复盖，浸渍，胶合漆，瓷漆和其他用途的漆的树脂，以及塑料用的树脂。

二甲基单苯基结构链节的树脂可作为典型例子：



当然，体型聚合物结构的特点是大的复杂性，上面举的例子仅仅是概略的。人们推测，体型聚合物在很大程度上是一种环状结构或环空间结构。当然，在类似聚合物中，键的发展不仅在平面上，而且也在三度空间之中。

由于二官能和三官能单体参与合成，体型聚合物的 R/Si 比总是小 2 于，并且通常在 1.7—1.2 范围内变动，在应用一些三官能单体时则达到 1~0。在后一种情况下，除基之外，每个原子都和三个氧原子的三个硅氧烷键相键合（硅 $\frac{3}{2}$ 氧丙环键节）：



生产上最常用的是带有硅的甲基，乙基，苯基和乙烯基的树脂。树脂在开始阶段（漆）的溶解度决定于部份闭锁的羟基或醚基，以及环键结构的部份生成。

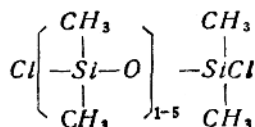
线型聚有机硅氧烷品种的数量比较是不大的。但由于三官能单体参与合成过程以及临时锁闭的原理，故各种树脂状体型聚合物是很多的。还应当指出，体型聚有机硅氧烷在大多数情况下都易于以有机单体或聚合物加以改性，这种改性常常具有与聚有机硅氧烷官能基相互作用的性质，并使后者的性能更加多样化。

除了聚有机硅氧烷之外，还必须谈一谈低分子有机硅氧烷，这种东西：

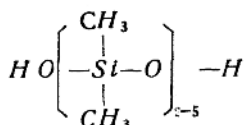
- a) 常常以混合物状态进入聚有机硅氧烷；
- b) 常常作为聚有机硅氧烷合成的原材料；
- в) 是聚有机硅氧烷解聚的产物；
- г) 可以单独作为，譬如，液体来应用。

到目前为止，合成的有机硅氧烷的数量是十分大的，因为这些东西较之高分子化合物是更易于进行合成和同一化。在有机硅氧烷组成中在

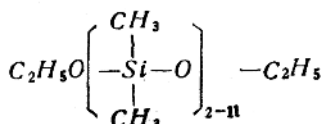
大多数情况下都有 2—6 个 $Si-O$ 键节。有机硅氧烷可能具有带侧基的线型或环状结构。带着能反应的官能基的有机硅氧烷和环状化合物，对于进一步的合成是特别有利的。因此，在二甲基硅氧烷中成为 α, ω 官能基的可以是氯原子。



羟基



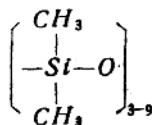
乙氧基



及其它。

环状有机硅氧烷不仅本身有益，而且从用它制出高聚体化合物的角度上看也是有盖的；例如，用八甲基环四硅氧烷可制出橡胶。

制出的有机环硅氧烷在环中可有不同数量的键段，譬如，一系列的二甲基环硅氧烷。



聚有机硅氧烷具有有益的和重要的性能：

1. 高耐热性，容许工作温度长期达 180° 并且短期达 180° 以上。若干以聚有机硅氧烷树脂为基础的漆膜在温度下保持弹性可达 800

—1000小时，PKGM 导线的CKT 橡皮绝缘在 180° 下长期保持弹性，在 250°C 下保持弹性昼夜（试样以二氧化钛作填充剂）。

液体 №3—5 在有空气的条件下可耐 150—200° 的长期加热，在没有空气的条件下则耐 300° 的长期加热。

其他材料还显示出高度的耐酸性，容许长期按 H 级 (180°) 使用，而与此对照，有机材料只能在 A 级 (105°) 的范围内使用。

关于有机绝缘和硅有机绝缘应用于电机制造的耐热性问题，Калитвянский 氏，以及 Калитвянский 氏和 Ковальская 氏均作过详尽的研究。这些作者根据大量试验材料的研究，发现绝缘使用的持续时间 t 可按下式计算

$$J_n t = \frac{B}{T} + G,$$

式中 T 是绝对温度， B 和 G 是给定类型绝缘和试验条件的常数。根据这个公式和试验可算出各型硅有机绝缘电机的使用期限并表示出后者在有机绝缘面前的优越性。

2. 粘度和弹性模数很少依温度为转移。例如，如果聚甲基硅氧烷油和有机组成的油在 37° 时有同样的粘度，那末在 -37° 则前者的粘度增为七倍，后者增为 1800 倍。弹性模数的变化对于聚二甲基硅氧烷橡胶在 0—80° 范围内为 1.8 倍，对于天然橡胶在 25—64° 范围内为 100 倍。

液体 №2—6 的凝固温度在 -70° 以下。橡胶的脆性温度 (-75° 和 -75° 以下) 使得它可在比有机橡胶的脆性温度更低得多的温度下使用。

3. 疏水能力。聚有机硅氧烷单体或液体 (ГКЖ—64) 以薄层涂在玻璃，玻璃丝，陶瓷，塑料，石棉水泥，丝绸或棉布，铜纸，纸，纸板，皮革，混凝土，木材或其他材料的表面上，可得坚固的疏水薄膜。

玻璃的水润湿角为 0—40°，而疏水化玻璃的水润湿角为 70—120°。表面电阻系数 P_s 对于原始玻璃等于 10^{13} 欧，在 95—98% 湿度的大气中停留 200 小时后降到 8×10^8 欧，疏水化玻璃的 P_s 达 5×10^{12} 欧，

瓷的 P_0 为 10^{12} ，在水中滯留一昼夜后降至 10^8 — 10^9 欧，而疏水化的瓷在水中滯留12昼夜降至 10^{11} 欧。

4. 高的介电性能。在約 180° 的温度下可长期保持高的介电性能。例如，漆膜 K—44, K—47, K—48 在 20° 时击穿强度 E_{np} 超过 50 千伏/公厘，在 200°C 时超过 30 千伏/公厘；体积电阻系数 P_0 在 20°C 超过 10^{13} 欧·公分，在 200°C 时超过 10^{11} 欧·公分。在厚 0.02 公厘的瓷漆膜中 E_{np} 达到 200 千伏/公厘。

浸漬电容器 Калория—2 用液体的介电损失角正切 $\text{tg}\delta$ 在 20° 时等于 0.0003，在 100° 时等于 0.0008；电容率 ϵ 等于 2.4—2.5，在 60— 100° 范围内变化不超过 10%。

对于 CKT 橡胶， $\text{tg}\delta$ 在 20° 时小于 0.001，在 200° 时小于 0.005， P_0 相应为 2×10^{14} 欧公分和 6×10^{12} 欧·公分；此时 $\text{tg}\delta$ 取决于频率 50— 10^7 赫在 20° 时几乎不变化，和 ϵ 一样 (~ 2.70)。

在潮湿的大气中也保持良好的介电性能。各烯有性能在聚有机硅氧烷中的結合导致以它为基础制出一整系列的材料。以它为基础的电絕緣树脂，漆和制品是这些东西：漆布，塑料，云母板，玻璃胶布板，卷繞綫，保护瓷漆，漆包綫，橡胶和橡皮，疏水成分，液体，絕緣复合胶，潤滑剂及其他。聚有机硅氧烷还可作为精密浇鑄用的抗泡沫剂以及其他許多技術部門应用的抗冷冻剂和載热体。

以聚有机硅氧烷为基础的材料使得在电工业中有可能制造与应用耐热型电机：掘煤电动机，牵引与耐潮电动机，高压电机等。

聚有机硅氧烷上述性能在很大程度上是取决于硅氧烷鏈的性質和硅的有机基。

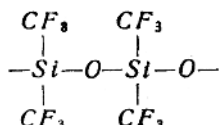
聚有机硅氧烷以其主鏈结构和有机高分子化合物截然区分开来，后者的主鏈中含有碳原子。聚有机硅氧烷又以有机基的存在而与硅的无机聚合物，譬如石英 $(\text{SiO}_2)_n$ 区别开来。

可以有当然的根据地說，聚有机硅氧烷在结构和性能方面是处于有机聚合物和石硅型聚合物之間的中間領域。

根据海恩和斯米特的数据， $\text{Si}-\text{O}$ 鍵可电离 37%，根据保林格

的数据可电离 50%。 $Si-O$ 鍵的偶極矩根据 沙威和 米得的 計算等于 2.80。 $Si-O$ 鍵的較大極性及由此导出主鍵的 $Si-C$ 較高極性造成了 $C-H$ 偶極矩的縮小。硅氧烷鍵的高度电离归根到底 是削弱了 硅的 羥基的外部力場，同时屏蔽这些基不受空气中氧的影响。由此就得出了 硅的基对热氧化的較高稳定性（与有机聚合物相比）。在有机聚合物中主鍵的 $C-C$ 鍵是无極性的。此外，必須估計到， $Si-O$ 鍵能为 89.3 千卡/克分子， $C-C$ 則仅有 62.8 千卡/克分子。

从发展了的概念出发，基中带氟原子的聚有机硅氧烷必定具有对热氧化的最大稳定性，因为 $C-F$ 鍵的極性达到 44%。譬如下面这种类型的聚有机硅氧烷：



硅原子容許有机基具有旋轉的很大自由。如是，阿斯通发现在四甲基硅烷中围着硅原子旋轉的甲基的能等于 1300 卡，而在四甲基甲烷中則等于 4540 卡。譜特也在聚二甲基硅氧烷中 发现甲基有 旋轉的 很大自由。这种现象的原因是 $Si-O-Si$ 鍵的 角度較大（ $\sim 160^\circ$ ），及与 碳原子相較硅的原子量較大（硅的共价半徑为 1.16，碳的为 0.77）。

基的此种活动性和 $Si-O$ 内部强偶極归向某种补偿的趋势引起了聚有机硅氧烷分子凝結为螺旋体的現象，其数量約六个单体单元一圈。同时，有机基却从外部表现为螺旋体。

证实关于分子螺旋形式这一重要結論的是：測定聚二甲基硅氧烷分子的大小和在水面的位置所得数据；与有机聚合物相較，聚二甲基硅氧烷分子的小的内聚能密度（聚二甲基硅氧烷为 54 卡/公分²，天然 橡胶为 64 卡/公分²，聚氯乙烯为 90 卡/公分²）和高压力下的測定值。应考虑到，在結晶形式 $(SiO_2)_n$ 中，如在 β -石英中有着螺旋結構。

从外部生成带原子团的螺旋体的趋势以及小的内聚能可以把玻璃化溫度低和依溫度为轉移的聚有机硅氧烷粘度变化小的原因解释清楚。在

升溫時分子就被散開并變直了。變直的分子具有較之螺旋分子為大的粘度，粘度的此種增大補償了為溫度所決定的粘度的減小。此外，被散分子的偶極子更多地相互作用，也會增大為溫度所決定的粘度。

生成螺旋結構的趨勢可以解釋在聚有機硅氧烷合成中（在单体水解時，以及在聚有機硅氧烷熱改造時）大量出現低分子環狀化合物的原因。

螺旋體中有機基之鎖閉極性鍵 $Si-O$ 決定了聚有機硅氧烷的良好耐水性和疏水性。疏水薄膜之持久保持于固體表面系取決于固體羥基和聚有機硅氧烷的氫鍵，以及這些基生成 $Si-O-Si$ 鍵的縮合過程。

但這些性能，尤其是小的內聚能和偶極子的鎖閉引起了某些不良現象，如聚有機硅氧烷及以之為基礎的材料機械強度低，粘附性差。

液體聚有機硅氧烷粘度對溫度的小的依存性，對於創造澀膏型電介質也是個障礙，因為這種電介質要能在高溫下軟化并在澆鑄制品后硬化。

樹脂、漆和塑料的機械強度，粘附力和內聚力的部份提高是通過用極性有機聚合物進行改良。在這方面進行了許多次的研究。聚有機硅氧烷可以醇酸，脲甲醛，硝化纖維，苯胺甲醛，苯酚甲醛，環氧及其他有機聚合物進行改良。改良可以在用单体合成聚有機硅氧烷的過程中進行，也可以通過對制好的聚有機硅氧烷進行加工。把聚二甲基硅氧烷橡皮的機械抗張強度提高到 130 公斤/公分²，部份地可以依靠選擇填充劑；把耐熱性提高到 350° 可以用創造體型聚合物的辦法。

用直接給聚有機硅氧烷加入極性基的辦法，大概可以達到所希望的聚有機硅氧烷性能上的變化。近年來在這個方面進行了緊張的研究。

因此，Sommer 氏和他的同事對於把氯加入硅的乙基的 α 和 β 位置進行了研究。他們合成了在 β 位置含有羧基的 β -三甲基丙酸。各種（羥基有機）硅烷都是由 Speier 氏合成的。

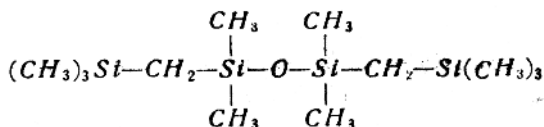
Амдриянов 氏及其同事合成了 α -氯甲基烷氧基硅烷并用普通的酯基取代氯，合成了在基中帶有複雜酯原子團的烷基烷氧基（酯酸基）硅烷，苯基三酯酸基硅烷，研究了用二氯甲基二甲基氯硅烷的烷氧基和

双(氯甲基)四甲基二氯硅烷中的醋酸基取代氯的反应, 氯甲基甲基二乙氧基硅烷与钠丙二酸酯和钠乙酐醋酸酯的相互作用; 合成了苯胺甲基烷氧基硅烷和烷基醋酸基环氧硅烷。

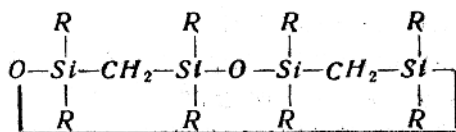
Петров 氏及其同事合成了 β -羟基烷基三甲基硅烷和其他带有官能基的硅烷, 以及大量的硅与不饱和基的化合物。Мошарев 氏及 Якубович 氏研究了苯基氯硅烷的氯化反应。Гильмам 氏制出了 n -(三苯基甲基硅基)苯酸。Сейферт 氏和 Роков 氏把有机金属取代基加到了侧链上。Эберсон 氏合成了三烷基甲基取代二元酸。

这些以及其他很多有关将极性基引入硅有机单体的研究工作, 迄今尚未导致制出具有在某些情况下需要之高的机械强度, 耐热性及粘性之聚有机硅氧烷。不过已可取得改善的效果。

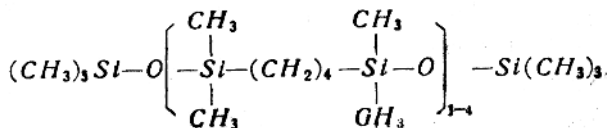
取得在主链中交替出现硅氧烷键和碳键的聚合物也是有很大意义的。在这方面有合成了线型化合物



和类似结构的环状化合物



的 Топчиев 氏, Наметкин 氏及其同事的研究工作, 和 Сошпер 氏致力于将 4-5 项碳键节引入硅氧烷键的研究工作:



或