

硅油

GUI YOU

中国科学院兰州化学物理研究所编

甘肃人民出版社

硅 油

中国科学院兰州化学物理研究所编

甘肃人民出版社出版

(兰州庆阳路304号)

甘肃省新华书店发行 兰州新华印刷厂印刷

1973年8月第1版 1973年8月第1次印刷

印数: 1—4,000

书号: 15096·11 定价: 1.60元

内 容 简 介

本书是关于硅油的科技读物。其内容包括：有机硅化学的基本知识，有机硅单体的生产方法，各种类型硅油的物理性质、使用性能，作为润滑油和其它许多方面的应用。也介绍了一些新型的硅油和国内外硅油生产、应用的现状，还简要介绍了与硅油有密切关系的硅酸酯类。编写中力求扼要阐述生产和应用中所涉及的基本原理，结构与性能之间的关系和实际应用对性能所提出的要求等。

本书可供生产和使用硅油及其它有机硅产品的工人、技术人员、有关专业的学生和研究工作者参考。

序 言

毛主席教导我们说：“在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。”在自然界中，以硅—氧键为骨架的硅酸盐和石英是组成地壳的主要成份。可以说硅—氧键是无机界的基石，而碳的化合物则形成了丰富多采的有机界。含硅—碳键的元素有机化合物是沟通无机物和有机物的品种，在自然界并没有现成的存在，完全是人类创造和发展出来的，并且已经形成了一个领域。

我国有机硅化学的科学研究和工业生产已有十多年的历史。在“鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义”的总路线和“自力更生，艰苦奋斗”的方针指引下，特别是1958年大跃进以后，以迅猛的速度建立起了我国自己的有机硅化学工业。史无前例的无产阶级文化大革命，促进了社会生产力的飞跃发展。为了适应当前生产战线上的大好形势，我们编写了这本读物。

有机硅化学的历史是非常悠久的。从1863年弗瑞迪（Friedel）和克拉夫茨（Crafts）两人发现第一个带硅—碳键的有机硅化合物到现在已有一百一十年。不过有机硅化合物得到实际应用，形成一门新兴的工业，并被大量研究则是四十年代以后的事。三十多年来，有机硅化学工业得到了迅速的发展，许多国家都已先后建厂生产各种有机硅单体、硅油、硅树脂、硅弹性体以及其它种种产品。1943年以前还不存在有机硅高聚物工业，到现在全世界有机硅高聚物的年产

量已达到约五万吨。有机硅化学是新开垦的园地，现在已枝繁叶茂，果实累累，将来的发展是未可限量的。

已经得到广泛应用的有机硅化合物主要是由硅—氧键构成主链，再通过硅—碳键带上有机基团的聚有机硅氧烷。它们在化学结构上与以碳—碳键和碳—氢键为基础的一般有机化合物不同，从而具有一些独特的、宝贵的性质，在实用上突破了一般有机化合物的性能限度，其中很重要的一点就是扩展了工作温度范围。有机硅材料的应用在某些工业中引起了重大的变革。

本书介绍的硅油是聚有机硅氧烷中的低聚体。在基础化学、单体制备、缩聚过程和许多性质上具有很大的代表性，可以作为了解有机硅材料的基础。

从合成润滑油的角度来看，硅油在理论和实用上都有重要意义。硅油的热氧化稳定性优于石油、脂肪族酯类、聚二醇类；在已知的各种液体中，硅油的粘—温特性最突出，即粘度随温度变化最小；在同样粘度下相比较，硅油的挥发性比许多别的液体小。这些优异的性质使得它适宜于用作宽温度范围的润滑油、润滑脂基油和各种工作液，特别是在航空空间方面得到了许多实际应用。限制了硅油作为润滑剂更广泛应用的一个重要因素是边界润滑性不好，尤其对钢—钢摩擦付是如此。改善硅油润滑性的研究工作已经取得许多有意义的结果，这不仅有实用价值，而且有助于阐明边界润滑的本质问题。

本书是我们十多年实践经验的整理，并参考了不少国内外书刊编写而成。由于编写者各方面水平有限，所涉及的内容又很复杂广泛，而且关于硅油的研究仍在迅速发展之中，错误和挂一漏万之处必然不少，诚恳地希望读者予以指正。

目 录

序言

第一章 有机硅化学及其产品概述…………… (1)

一 硅和硅的化学…………… (1)

二 硅烷及有关化合物…………… (8)

(一) 硅的氢化物—硅烷 …………… (8)

(二) 卤代硅烷…………… (9)

三 有机硅化合物…………… (14)

四 有机硅聚合物—硅油、硅树脂、硅橡胶…………… (18)

第二章 有机硅单体的制备…………… (28)

一 直接合成法…………… (29)

(一) 甲基硅单体的直接法合成…………… (29)

(二) 乙基氯硅烷的直接法合成…………… (36)

(三) 直接法合成苯基氯硅烷 …………… (41)

二 金属有机法…………… (43)

(一) 格氏试剂法…………… (44)

(二) 有机锂试剂法…………… (47)

(三) 伍尔茨法…………… (48)

三 加成法…………… (49)

(一) 自由基加成…………… (50)

(二) 离子型加成…………… (52)

(三) 与炔属化合物的加成	(55)
四 高温热缩合法	(56)
(一) 热缩合法制备苯基三氯硅烷	(57)
(二) 热缩合法制备甲基苯基二氯硅烷	(58)
五 苯基三氯硅烷的氯化	(59)
第三章 硅油的制备	(68)
一 组成聚硅氧烷的基本链节	(68)
二 有机氯硅烷的水解与缩合	(69)
三 硅氧烷的平衡化—硅氧烷链的重分配	(88)
(一) 碱性催化剂的平衡化	(89)
(二) 酸性催化剂的平衡化	(92)
(三) 聚合度的控制	(96)
四 去挥发分(“拔头”)和过滤	(101)
五 制造流程	(102)
第四章 硅油的物理性质	(109)
一 分子量	(120)
二 沸点、蒸气压和挥发度	(122)
三 凝固点(倾点)	(123)
四 比重、压缩性、热膨胀性	(125)
五 克分子折射度	(127)
六 粘度特性	(128)
七 剪切特性	(132)
八 表面张力	(133)
九 消泡性与起泡性	(134)

十	溶解性	(135)
十一	电性质	(137)
十二	生理性质	(140)
第五章	使用性能	(142)
一	热稳定性	(142)
二	氧化稳定性	(151)
三	抗辐射性	(157)
四	水解稳定性	(163)
五	对结构材料的影响	(164)
六	润滑性	(168)
七	硅珩润滑脂的性质	(176)
第六章	硅油的应用	(184)
一	聚有机硅氧烷的生产概况	(186)
二	硅油的应用	(188)
	(一) 硅油作为润滑液体	(189)
	(二) 液压油	(190)
	(三) 陀螺浮液、浮子式加速度仪表的浮液 和阻尼液	(193)
	(四) 减震液	(195)
	(五) 真空扩散泵油	(196)
	(六) 硅油润滑脂	(196)
	(七) 其它用途的硅脂	(202)

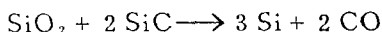
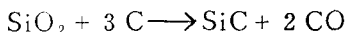
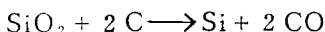
第七章	硅油的添加剂和几种新型硅油	(203)
一	润滑性添加剂	(204)
二	高温抗氧剂	(206)
三	甲基卤代苯基硅油	(213)
四	甲基三氟丙基硅油	(220)
五	三氟丙基—卤代苯基硅油	(227)
六	甲基长链烷基硅油	(230)
七	硅油的润滑性机制	(235)
八	含苯醚基的硅油	(239)
九	硅油与其它油的掺合	(242)
第八章	硅酸酯类油	(245)
一	导言	(245)
二	制备	(247)
三	物理性质	(253)
四	使用性能	(264)
五	用途	(273)
附表	工业上已商品化的硅油产品	(291)
参考书目		(318)

第一章 有机硅化学及其产品概述

一 硅和硅的化学

硅是自然界分布最广泛的元素之一，就地壳中所含元素的量而言，氧最多，约占49%，而硅约占地壳组成的27%，但是自然界并不存在单质硅，而是以硅的氧化物和硅酸盐形式存在，如石英（ SiO_2 ），水晶、砂、花岗石、陶土、云母等都是硅的无机化合物。

单质硅的工业制法是将二氧化硅用碳在电炉中高温还原制得：



这样制得的单质硅，纯度约97.5%，尚含碳化硅、铁、二氧化硅、氧化铝等杂质。

硅的原子序数是14，平均原子量28.06，它有三个同位素，其原子量是28（94%）、29（4%）和30（2%）。单质硅有两种变体：结晶形和无定型。棕色的无定型硅是通过加热二氧化硅和镁粉制得的，比重2.35，比热等于0.214；结晶形的硅是一种坚硬、脆性、灰色的金属状物质，具有金刚石型的结晶格子，比重2.42，熔点1420°C，沸点2360°C。

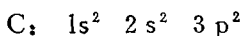
单质硅在工业上有重要用途，例如制半导体、晶体管、

和用于冶金工业中。对有机硅化合物工业来说，它是直接法制有机硅化合物的原料。

硅和碳、锗、锡、铅同属于周期表的第四主族，碳在第二周期，而硅处在第三周期。下面将从硅在周期表中的位置出发观察硅的几点特性，侧重于它和碳的差别方面。

第一、d—轨道的特征；

硅和碳的电子结构是：



在外面的价电子层中，硅和碳有同等数目的s电子和p电子，在一般情况下，与碳的化合物一样，硅的化合物都是四价的，轨道杂化的主要形式是 sp^3 ，成正四面体形状，如图 I—1 所示。但是，硅处在第三周期，它还有 3d 轨道中

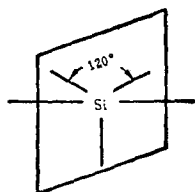
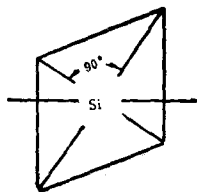
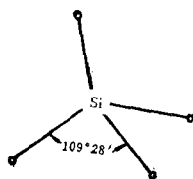


图 I—1 sp^3 杂化 图 I—2 sp^3d^2 杂化 图 I—3 sp^3d 杂化

的五个d—轨道可以用来成键，这是碳所没有的。然而可能是由于空间位阻的影响，几乎从来没有利用到多于两个以上的d—轨道。因此，配位数不超过 6。配位数为 6 时是 sp^3d^2 杂化轨道，在空间成正八面体形状（图 I—2），如三乙酰代

丙酮基硅阳离子（图 I—4 所示）。配位数为 5 时是 sp^3d 杂化轨道，在空间成双锥体（六面体）形状，如图 I—3 所示。硅原子上存在有机基时，降低了生成配位络合物的倾向。

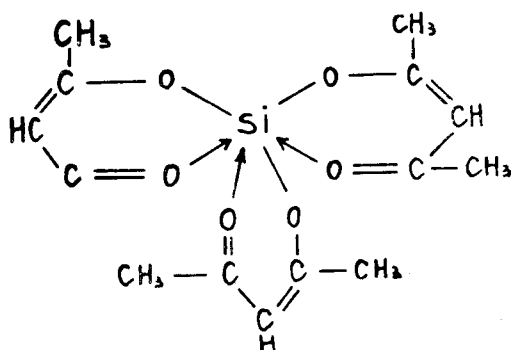


图 I—4 A_3Si^+ 阳离子

多年来已认识到，利用 d -轨道成键对于硅化学有基本的重要性，由此可以解释类似结构的硅和碳化合物之间的明显差异。

硅原子的 3 d -轨道可以用来与其他原子形成 $d\pi-p\pi$ 键（或称 $d-p\pi$ 键）（图 I—6）。由于它有空的 d -轨道，能接受其他原子的 p 电子而成键，所以应称为 $d-p\pi$ 配位键（图 I—7）。所谓 $d-p\pi$ 键是指 $d\pi$ 与 $p\pi$ 相结合的键。 $p\pi$ 是表明 p 电子参与形成了 π 键，如乙烯中的 π 键就是 p 电子参与形成的，所以应该叫 $p-p\pi$ 键，如图 I—5 所示。那么 $d\pi$ 是什么意思呢？由于元素有机化学的发展，这种键受到了人们的注意，认识到一般有机化合物所包含的元素，大都属于第一，第二两周期的元素，它们只有 s 、 p 轨道，如果以双键如

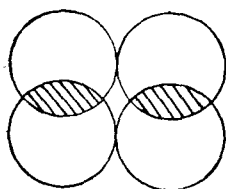


图 I-5 p-p π 键

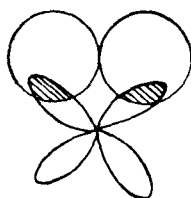


图 I-6 d-p π 键

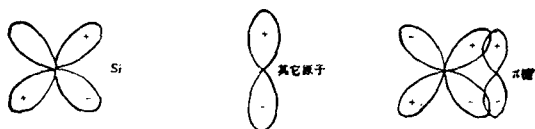


图 I-7 d-p π 配键

C=O, C=N, N=O等结合, 总是p-p π 键, 但是元素有机化合物包含第三周期以后的元素, 从第三周期以后, 各元素除s, p轨道外, 还有空的d轨道, 可以接受p电子成d-p π 配位键, 或者含有电子的d轨道, 与 π 电子键合成d π -p π 键(或称d-p π 键)。

d π -p π 键的形成, 可以解释硅化合物的许多特别性质。举例如下:

Si比C更为正价, 即硅的电负性比碳更小, 那么“H₃Si—”原子团应比CH₃-更加推电子些, (H₃Si)₃N的碱性应该比(CH₃)₃N更强些才对, 但实际上恰恰相反。现在认为这是由于氮原子的未共享电子对参加了成键, 与硅的空d-轨道交盖而成d-p π 配位键, 即硅和氮除 σ -键外, 还有

一种 $d\pi-p\pi$ 键合，所以作为电子给予体的性质(碱性)就弱了。这种键具有部分双键性能，但又不同于通常的 π 键，因为到现在为止，还没有得到真正的含“ $\text{Si}=\text{Si}$ ”，“ $\text{Si}=\text{C}$ ”，“ $\text{Si}=\text{O}$ ”的化合物。

上面所述 $d\pi-p\pi$ 结合成键，不仅说明一些硅化合物的反常性质，而且也可以解释为什么 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 或 H_3Si 基团有时为推电子基团，有时又为拉电子基团，原因是从诱导效应讲，它们应有推电子效应，不过，如果有机会形成 $d\pi-p\pi$ 键合，就显出拉电子性而成部分双键。

第二、电负性和键的离子性

硅原子较碳原子大，硅原子的共价半径是1.17埃，碳的是0.77埃。硅的核电荷虽较大，但核外电子也较多，核电荷受到更多的屏蔽，因此硅具有比碳小的电负性。

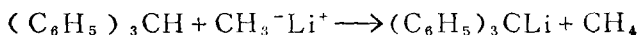
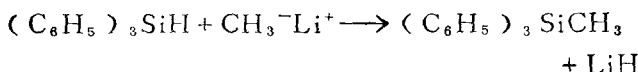
正如表 I—1 所示， $\text{Si}-\text{C}$ 键的离子性是12%， $\text{Si}-\text{Cl}$ 键

表 I—1 电负性和硅键，碳键的离子性

元素	电 负 性	$\text{Si}-\text{X}$ 离 子 性 %	$\text{C}-\text{X}$ 离 子 性 %
Si	1.8	—	12
C	2.5	12	—
H	2.1	2	4
F	4.0	70	24
Cl	3.0	30	6
Br	2.8	22	—
I	2.4	8	—
O	3.5	50	23
S	2.5	12	—
N	3.0	30	6

是30%，而C—Cl键只有6%，这是在亲核试剂作用下硅—卤键比碳—卤键活泼得多的原因之一。

从电负性的大小，我们可以预测在亲核或亲电子试剂的作用下键的断裂方向，如Si—C键的断裂方向是 Si^+C^- ，C—H键的断裂方向是 C^-H^+ ，而Si—H键则是 Si^+H^- ，实验结果证明确是如此：



第三、共价键能和离子键能

键能一般理解为使分子中某一种键均裂，从而分子离解为原子所需的能量，以每克分子若干千卡表示。对于多原子的分子例如甲烷，四个氢原子逐次断裂下来所需的能量并不相同，一般取总键能的 $1/4$ 作为C—H键的键能，所以应称为平均键能。与此相区别，某一个键断裂，例如甲烷离解为游离甲基和氢原子所需的能量称为键离解能，也称为键的强度。对于双原子的分子，平均键能和键离解能没有区别。

现将硅和某些元素的共价键能（仟卡/克分子）列于表I—2中。

从表I—2可以看出，除了Si—H键和Si—C键以外，硅和其他元素所成的键的键能都比相应的碳键的键能大些；再者也可以看出硅倾向于与电负性大的元素结合，Si—O键的键能相当大，结合得很牢固，这是作为含有Si—O—Si键的聚有机硅氧烷具有好的热稳性的重要原因之一。

在表I—2中我们看到Si—F键的键能是最大的，但它为什么却具有相当大的活泼性呢？（仅次于Si—Cl键）。在

表 I—2

硅 键	键 能	碳 键	键 能
Si—Si	53	C—Si	76
Si—C	76	C—C	82.6
Si—H	76	C—H	98.7
Si—O	108	C—O	85.5
Si—N	—	C—N	72.8
Si—F	135	C—F	116
Si—Cl	91	C—Cl	81
Si—Br	74	C—Br	68
Si—I	56	C—I	51

这里我们必须从多方面看问题，不能只从单方面看，不但要看到部分，而且要看到全体。在联系键能和反应活性的时候，应该考虑反应类型是离子反应或游离基反应，在前一类反应中，键是异裂，而在后一类反应中，键是均裂。而Si—F在离子型反应中，其离子键能并不是最大的。

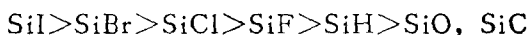
表 I—3 列出硅和一些元素所成的键的离子键能，它是Si—X键异裂过程 ($\text{Si—X} \rightarrow \text{Si}^+ + \text{X}^-$) 所需要的能量。

表 I—3 离子键能 (千卡/克分子)

键	离子键能	键	离子键能
Si—C	222.9	Si—Cl	190.3
Si—H	249.8	Si—Br	179.0
Si—O	242.4	Si—I	167.4
Si—F	237.4	Si—S	192.7

于是,我们可以预测氯硅仿(HSiCl_3)在离子反应中, $\text{Si}-\text{Cl}$ 键比 $\text{Si}-\text{H}$ 键容易断裂,而在游离基反应中, $\text{Si}-\text{H}$ 键却比 $\text{Si}-\text{Cl}$ 键活泼得多,生成 $\text{Cl}_3\text{Si}\cdot$ 游离基。同样,也可以理解 $\text{Si}-\text{C}$ 键比起 $\text{Si}-\text{Cl}$ 键,它较不容易断裂,要是单从共价键能来看,就不能解释这个问题。

一般地说可以利用离子键能来定性地解释硅和下列各种元素所成的键在亲核试剂作用下的活性:

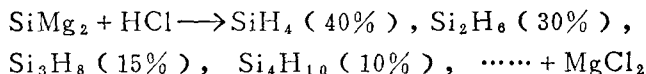


二 硅烷及有关化合物

(一) 硅的氢化物—硅烷

从化学结构来说,硅的最简单共价键化合物是各种硅的氢化物,通称硅烷,通式是 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 。最简单的代表是一硅烷 SiH_4 ,一般将它简称为硅烷。它和较高级的氢化物 Si_2H_6 (二硅烷), Si_3H_8 (三硅烷)等等组成一种在表面上与甲烷系列相类似的同系物。但它与甲烷系列不同,由于 $\text{Si}-\text{Si}$ 键的不稳定性, $\text{Si}-\text{Si}$ 链节长了就会断裂,已知的最高级硅烷是六硅烷(Si_6H_{14})。

硅烷的最早实验室制法是将硅化镁(Mg_2Si)与盐酸作用,得到的产物是混合物,产率低:



近代的方法是用氢化铝锂还原四氯化硅,可以制得纯度和产率都很高的硅烷,反应是在醚介质中进行:

