

聚合物化学与工艺学的成就

第一集

門捷列夫全苏化学协会 編

重慶

1313X 69/11

化学工业出版社

聚合物化学与工艺学的成就

第一集

門捷列夫全苏化学協會 編

沈阳市地方国营新生企业公司化工試驗所翻譯組 譯

化学工业出版社

在本集中搜集了有关新型天然与合成聚合物(硅有机聚合物、聚环氧化合物、新型碳链聚合物及纤维素酯)制备与应用等问题的简明报导与综述性论文。

本集可供塑料、橡胶、人造纤维、油漆及涂料工业方面的科学技术人员以及上述专业高等学校教学人员及学生等参考之用。

ВСЕСОЮЗНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ИМ. Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА
УСПЕХИ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛИМЕРОВ

СБОРНИК I

ГОСХИМИЗДАТ(МОСКВА•1955)

聚合物化学与工艺学的成就

第 一 集

沈阳市地方国营新生企业公司化工试验所翻译组 译

化学工业出版社 出版 北京安定门外和平北路

北京市书刊出版业营业许可证出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本: 850×1168 毫米1/32 1960年6月第1版

印张: $5\frac{16}{32}$

1960年6月第1版第1次印刷

字数: 149 千字

印数: 1—3,800

定价: (10) 0.85 元

书号: 15063•0614

目 录

聚合物在电气工业中的应用.....	K. A. 安德里阿諾夫等 (4)
几种主要的合成橡胶.....	B. K. 卡尔敏 (25)
制备和利用纤维素酯的新研究.....	3. A. 罗哥文 (40)
共聚共缩树脂.....	Г. С. 彼特罗夫 (50)
某些含氧杂环聚合物.....	A. A. 别尔林 (63)
作清漆用的合成聚合物及以其为主的涂层	<u>A. И. 拉扎烈夫</u> (85)
以缩聚、共缩合成树脂为主制成的胶粘剂.....	Г. С. 彼特罗夫 (101)
高分子无机材料.....	A. A. 别尔林 (111)

聚合物化学的新成就

含氟聚合物的制法及其性质	(131)
分支碳链聚合物的合成法	(142)
偏二氟乙烯的制法及其性质	(146)
不饱和的聚酯树脂	(151)
高分子化合物的国际会议	(154)
高分子化合物化学的扩大讨论会	(160)
关于木质纤维素结构问题的讨论	(163)
原子辐射对单体化合物及高聚物化合物的作用	(167)

聚合物在电气工业中的应用

K. A. 安德里阿諾夫

B. И. 卡利特符揚斯基

聚合物在电气工业上得到越来越广泛的应用，例如用于电綫和电綫絕緣的有：天然及合成橡胶、聚氯乙炔、聚乙烯、聚苯乙烯、聚酰胺、聚乙烯醇縮醛等。

在制造现代电机、变压器及其他电气設備方面，所采用的这些聚合物，如：邻苯二甲酸甘油树脂、酚醛树脂、三聚氰胺-脲-醛树脂、纖維素酯(纖維素三乙酸酯)等。使用聚合物最多的要算无綫电工业。

在电气工业中所采用的材料，使用时，要受到电场、高温和低温、較大的机械力、較高的湿度、有时受水以及化学活性物质等的作用。因此对电工和无綫电制品所用聚合物的要求，是多种多样而特殊的。

对聚合物的基本要求

介电性質 现代电工結構中所用的工作电压达220000伏，而在新建的水电站中所用輸电綫、高压变压器以及电气設備的工作电压則达400000伏。

在某些无綫电工程設備方面，交流电的頻率达 10^{11} 赫茲，且不止于此。因此，对电气和无綫电工程設備方面絕緣用的聚合物料的介电性質，就需要有特殊的要求。聚合物必須有較高的电阻系数和体积电阻，在有效頻率下，其介电損耗應該較小，且应有較高的击穿电压。至于决定系統容量的电容率，在某些情況下，聚合物必須具有較高的电容率(例如：电容器的主要絕緣)，在另一種情況下，相反地，要求聚合物具有最小的电容率(无綫电設備上的各种配件、电綫及其他)。更重要的是，聚合物的高介电性应不受溫度、湿度等影

响，并于輸送或长期保存中，以及在使用时受到电场及高温和低温、湿度、水、机械力等综合作用时，应不起任何变化。

耐热性 作电气和无綫电工程设备絕緣用的聚合物，都要受到高温的作用。在电机和设备制造方面，按照所用材料的耐热性，将載流部分的絕緣性能作了如下的分級，作絕緣的聚合物，長時間（于額定溫度下，不間断地工作8—10年）受熱情况可达：A級为 105°C ，B級为 125°C ，BC級为 140°C ，CB級及C級为 140°C 以上（参考国定全苏标准183—41）。

应该指出，电纜、电机、变压器以及其他电气设备的絕緣耐热性，一方面它决定技术-经济指标（尺寸规格及以单位功率計的重量等），另一方面还决定使用是否安全。絕緣用聚合物的耐热性越高，对活性材料能容許的单位負荷和比磁負載就越大，因而可以减小其断面，以至于减小其外廓尺寸和电气设备的重量。如絕緣用聚合物的耐热性越高，則电气装备的工作越安全，它的使用時間也越久。

在电工与无綫电技术方面现代的发展趋势是最大量地使用活性材料，使用时的安全性和絕緣的耐久期限等更有必要加以提高，于是对聚合物耐热性的要求也就越来越大。对重量和尺寸有一定限制的电机以及在高温条件下使用的电机，必須使用能長時間耐住 $180-200^{\circ}\text{C}$ 或更高一些的温度，甚至短時間能承受 250°C 的聚合物。因此，聚合物的介电性質、机械性能都不应该低劣，而且其耐水性也不可低于能保证安全絕緣的一定限度。許多情况下，对聚合物还要求高度的耐火性。

耐火花性与耐电弧性 作开关装置、保險器及其他与此类似的电工设备中用的聚合物要受电火花作用，并有时受到电弧的作用。因此，必須采用虽受电火花或电弧作用，但不会生成电桥的聚合物。更重要的是，聚合物在电弧作用时所析出的气体产物应具有消弧性能。

耐湿性及耐水性 因为用于电气设备和无綫电设备的聚合物要受到高湿度，而且很可能遭到水的作用，所以必須使聚合物的性能，首先是介电性，（特别是对湿度有敏感性的），毫不低劣。因此电

气工业用的聚合物，最重要的是其吸湿性与吸水性均低。

机械性能 电气设备和无线电设备在使用过程中，其绝缘体是受到各种不同机械力的作用。此种作用可能是该设备本身在工作时发生的（离心力、电力作用、热扩张等），也可能是来自外部（振动、摇荡、冲击等）。

在某些电气设备中，对聚合物发生作用的外力，可能达到很大数值。比如，强力透平发电机，其旋转绕组上部线圈的绝缘体，要受到 130°C 下的 600公斤/厘米²的压缩力的作用。因此，对电气设备绝缘用的聚合物，在其机械性能方面就有各种要求。在某一情况下需要具有挠性或高弹性，而在另一种情况下，则需要有一定的硬度与强度；而于大多数情况下，须在静力与动力载荷时，应有较高的机械强度。

耐寒性 在许多情况下，于使用聚合物的过程中，可能冷却到 -60°C 。因此，聚合物必须具有足够的弹性而不发生裂缝；尤其是和其他材料相联结的地方更为重要。

导热性 为了保证从绝缘的载流部分能很好地散热，就必须使聚合物具有较高的导热性。在载流部分所用的聚合物导热性越大，则该部分的电负载也越高，而电气设备外廓的尺寸可越小。

化学稳定性 在化学生产方面所使用的电机设备，其绝缘用的聚合物，必须具有对化学活性物质（如：酸、碱、氯、氨等）的稳定性。在许多情况下，要求聚合物对于冷却切割工具的各种有机溶剂、滑润油、水乳液等具有稳定性。用于高压设备中的聚合物，必须对臭氧与氧化氮的作用具有高度的稳定性。

除这些基本要求外，对聚合物还有一些由于使用条件以及使用上的工艺特点所提出的特别要求。其次极为重要的是，聚合物的价格应该低廉。

电气工业对聚合物所提出的这些样数繁多，性质特殊的要求，大大地限制了，而且许多情况下是排除了某些聚合物的应用，而这些聚合物在其他用途方面却广泛地被使用着。

在高頻率設備中所使用的聚合物

近年来，无綫电工业方面的发展，特别是在电视、雷达、无綫电操纵、自动装置、远控装置等都是联系着使用米的、分米的和厘米的波段超頻率，这就需要使用新而优质的材料，首先就是聚合物的电介质。

用于工业或在工业中应用且符合要求的聚合物，主要是聚乙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯以及苯胺甲醛树脂。

聚乙烯 是一种热塑性非极性聚合物，具有对称结构链的分子。

聚乙烯可作为高頻率电介质，其优点为：

- (1) 具有較高的介电性能，且很少受溫度（从 -80°C 至 $+80^{\circ}\text{C}$ ），頻率以及湿度的影响；
- (2) 較高的弹性；
- (3) 較高的耐湿性；
- (4) 足够的高耐寒性；
- (5) 化学稳定性。

聚乙烯的缺点是它的冷流动性和耐热性較低（ 80°C 以下），因而大大限制了它在电气工业方面的应用。

根据现有的文献資料²，使用照射法可以提高聚乙烯的耐热性，但是，使用该法提高耐热性，不可避免地，其弹性要受到不良影响。

现在电气工业中使用的聚乙烯，主要是用它在无綫电工程、电话、电报、电视、雷达等方面作高頻率电纜絕緣之用。

聚苯乙烯 聚苯乙烯的非极性分子，与聚乙烯不同，它是不对称的。以本体聚合制得的聚苯乙烯，具有較高的介电性，并且很少受溫度（从 -80 至 $+80^{\circ}\text{C}$ 的范围内），頻率及湿度的影响。因而保证了这种材料能够十分广泛地用于无綫电工业中¹。

聚苯乙烯还具有十分良好的机械性能、較高的耐湿性、化学稳定性以及在严寒下的稳定性。

聚苯乙烯的缺点是它的耐热性較低（ 80°C ），而且它所压制

件有破裂的傾向。聚二氯苯乙烯的耐熱性較高但其介電性能比聚苯乙烯多少要差一些。

在無綫電工程方面聚苯乙烯可作下列用途：

- (1) 制作高頻率零件(帶填充劑的或不帶填充劑的)；
- (2) 用它制造在高頻率電容器中充作主要電介質使用的薄膜；
- (3) 制作復蓋用或浸漬用的合成物時，可作組份。

用聚苯乙烯可以制造管座、綫圈架、固定電容器底座與半可變電容器底座、波段轉換開關的絕緣零件、通過的和支撐的絕緣體、電感綫圈等；聚苯乙烯還可在需要小電容和小耗散系數的地方作高頻率的電纜絕緣之用。

聚四氟乙烯(氟塑料) 聚四氟乙烯是一個有前途的高頻率電介質，當需要在耐熱性方面要求較高的聚合物時，無疑地是使用聚四氟乙烯。

聚四氟乙烯的優點是：具有較高的介電性能，很少由於溫度、頻率與濕度的影響而發生變化；具有較高的耐熱性 ($180-200^{\circ}\text{C}$)、耐濕性、耐寒性 (-73°C)、特別高的化學穩定性以及十分良好的機械性能³。

同時聚四氟乙烯也有著一系列的缺點，因而也限制了它在電氣工業中的應用。其主要缺點為：冷流動性、不溶性、工藝加工時的困難性、對漆的粘著性小、裂解產物具有毒性、在長時間外施電壓下其絕緣強度不高。隨著聚四氟乙烯生產量的擴大和其價格的降低，它可被用於電纜工程、高頻率電容器以及電機制造(如作雲母的部分代用品)等方面。聚三氟氯乙烯是能溶解的聚合物但其耐熱性較低。

苯胺-甲醛樹脂 此種聚合物也是屬於高頻率電介質之類。具有較高的介電性能，同時還具有馬丁耐熱度達 $95-110^{\circ}\text{C}$ ，和較高的耐沖擊載荷力¹(比韌性達 $15-25$ 公斤·厘米/厘米²)。

在偉大的衛國戰爭之前，對苯胺-甲醛樹脂及塑料曾感到了很大的興趣，但近年來對此種貴重聚合物，由於部分地出現一些其他高頻率電介質(聚苯乙烯、高頻率瓷器等)，卻受到了不應有的

忽視。

用于无綫电工程方面有前途的高頻率电介质，仍然要属硅有机聚合物，对硅有机聚合物将作更进一步地詳細研究。此外还有聚异丁烯(特别是与聚苯乙烯及聚乙烯結合使用时)及丁基橡胶。

在低頻率設備中所使用的聚合物

这是聚合物中应用范围比較广的一种，它已用于电气工业的各个部門。

聚氯乙烯 聚氯乙烯是热塑性的极性聚合物，具有不对称綫型分子结构。聚氯乙烯最显著的极性表现就是在它的分子中有氯原子存在。聚氯乙烯的可貴性能，如：高弹性(增塑过的)，高級冲击韌度(未增塑的达120—175公斤·厘米/厘米²)，在严寒下的稳定性，燃烧性小，生成灭电弧气体的性能(氯化氢)，化学稳定性等；此外，它的价廉易得等等优点都保証了在电气工业中能被广泛地应用。

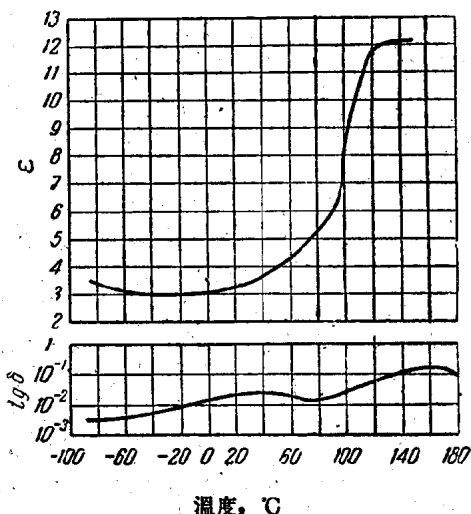


图 1 聚氯乙烯的 ϵ 和 $\lg \delta$ 与温度的关系

聚氯乙烯的缺点：耐热性低(60—70°C)，介电损耗較大， ϵ 和 $\lg \delta$ 与温度及頻率的关系显著(图1及图2)等等，这些都使它在电气工业方面的应用受到限制。

电气工业中使用聚氯乙烯范围最广的要算在制造下列制品时，如：电话布綫和电纜，高頻率和某些强电电纜的保护軟管，电絕緣墊、絕緣套、絕緣管，对化学稳定的絕緣漆(过氯乙烯)，以及高压避雷器作絕緣用等等。

聚乙烯醇縮醛 聚乙烯醇縮醛中，在电气工业方面使用最广泛的是聚乙烯醇縮甲、乙醛和聚乙烯醇縮甲醛，因为它们不仅具有較

高的机械强度和較好的对金属粘着性，而且还具有較高的耐热性和耐湿性。使用此种聚合物对繞組导綫作珐瑯涂层，能够保証厚度很

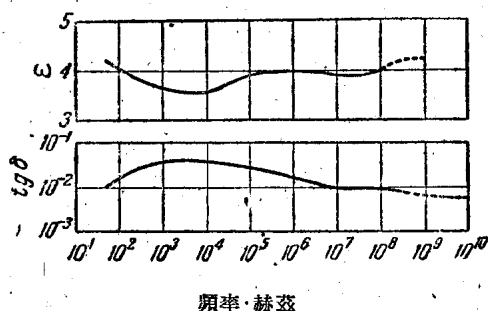


图 2 聚氯乙烯 ϵ 和 $t_g\delta$ 与频率的关系

小的薄膜具有足够的机械絕緣强度。此种导綫可以用作电机繞組^{4,5}，不用补加絲或棉的紗綫，所以它有很大的技术 - 經濟价值。

聚乙烯醇縮甲醛和聚乙烯醇縮甲、乙醛的缺点是它有某些热塑性（但此

热塑性在很大程度上可于加入热固性树脂清漆复合物中时而消失），比較不太高的介电性能以及价格昂貴。随着聚乙烯醇縮甲醛和聚乙烯醇縮甲、乙醛生产量的增大以及其价格的降低，完全可用此种聚合物来代替給导綫作珐瑯涂层的油漆。这不仅能够减少植物油（亚麻油及桐油）的消耗，而且能够提高电机及其设备的繞組絕緣綫圈的质量。

聚乙烯醇縮醛在电气工业中得到广泛应用的还有胶粘剂状的(БФ)聚乙烯醇縮丁醛。

聚酰胺 在电气工业中作繞組导綫絕緣时，使用卡普綫紗代替天然絲和高支的棉紗。

卡普綫的优点是它具有較高的机械强度和弹性(比絲高)，較小的易燃性，与絲、棉相比其耐湿性較大且其价格比較低廉(比天然絲低四分之三)⁵。

但是卡普綫也有許多缺点，首先，它的耐热性較低(100—105°C)，比天然絲、棉的热塑性高，耐光性及介电性質均較差，并遇冷变硬等等。

除作繞組导綫絕緣外，卡普綫还可用于小型电机或装备上浇鑄(加压)成为繞組使用。

在我們的电气工业中有发展前途的是“耐綫”类树脂和聚氨酯，都是具有較小的透湿性和較小的收縮性，以及接近金属的温度扩散

系数，以上优点使它能作密封电机部件用。

聚酯 在电气工业上非常广泛地使用邻苯二甲酸酐和丙三醇的缩聚产物以及用脂肪酸或植物油所变性的此种产物。邻苯二甲酸甘油树脂和清漆主要用于胶合云母材料，并用于绝缘漆和带颜色的搪瓷等方面。

邻苯二甲酸甘油树脂的介电性较低，尤其在高温和较高湿度下更甚。其热塑性及在超过 $140-150^{\circ}\text{C}$ 时，能够热裂解等均为它的缺点。

对电气工业方面具有较大意义的是不饱和酸聚酯与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯及其他不饱和单体的共聚物。这些产物的优点是：用它可以制成具有良好机械性能、有高耐湿性及耐寒性的十分良好弹性材料，并可浸渍绕组而不使用溶剂。

聚酯和苯乙烯的共聚物(KFMC型的复合物)在浸渍和浇注电气设备上的绕组时能受到应用。对此种用途，环氧树脂也很有前途，它具有较高的介电性质和较高的机械性能，而收缩性很小。

苯酚甲醛(酚醛)树脂 此种树脂为电气工业最广泛使用的合成树脂中的一种，因为它具有许多可贵性能，并且容易取得，价格亦较低。苯酚甲醛热固性(可溶的酚醛塑胶)树脂于加热时转化为不熔融和不溶解状态，这就是此种树脂的最大优点，而保证它可以用于制备速压用的压塑料。完全硬化的可溶苯酚甲醛树脂具有足够的良好介电性和较低的吸湿性。配合无机填充剂(石棉、玻璃纤维、云母)的苯酚甲醛树脂，其耐热性可达 120°C 。

苯酚甲醛可溶树脂的缺点是它具有脆性，其介电性质非常显著地受温度和频率的影响(图3及图4)，对电火花的稳定性以及耐电弧性均较小。

苯酚甲醛可溶树脂可用于：

- 1) 制备快速压粉，用此种压粉以热压法，可制出各种电绝缘零件；
- 2) 制备层合的电绝缘材料及制件(胶纸板、胶布板、纸-胶木管、筒等)；
- 3) 制备电绝缘清漆。

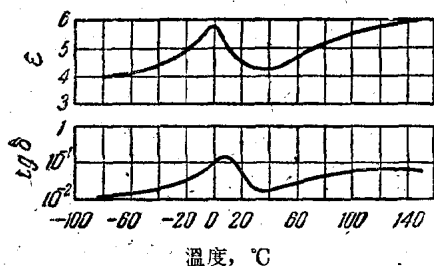


图 3 苯酚甲醛树脂的 ϵ 及 $\text{tg}\delta$ 与温度的关系

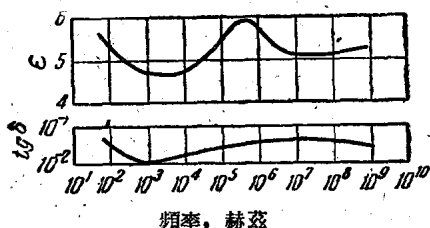


图 4 苯酚甲醛树脂的 ϵ 及 $\text{tg}\delta$ 与频率的关系

能，如：比较良好的机械性能，良好的介电性质及达到110—115°C的耐热性。与纤维素不同之点，就是三乙酰纤维素在遇到潮湿时，其介电性质变化是比较小的。

厚为0.07毫米的三乙酰纤维素薄膜，其体积电阻率的变化于图5中以曲线示出。

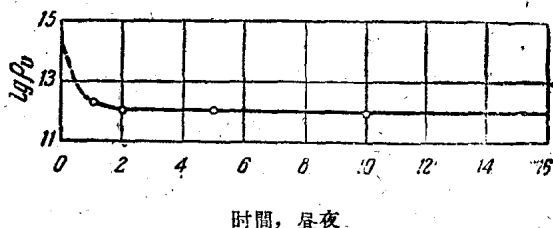


图 5 三乙酰纤维素薄膜的体积电阻率与在水中的时间的关系

若加上水电极之后，只是最初的一昼夜中，发现体积电阻率有些降低。其后，实际上三乙酰纤维素薄膜的体积电阻率便不降低，

对可溶苯酚甲醛树脂在介电性质方面若提高要求时，可以使用甲酚甲醛树脂以及苯酚甲醛树脂。但是这些树脂均须较长的硬化时间。

脲-及三聚氰胺甲醛树脂

此类树脂的优点，和苯酚甲醛树脂相比，它具有较高的耐火花性和耐电弧性。因此在电气工业上可用它所制成的塑料、制造低压的断路装置，插销接头等。

纤维素酯（醚）在纤维素的酯和醚中，最广泛用于电气工业的是三乙酰纤维素，因为在这种酯中具有如下的综合性

并保持了 10^{12} 欧姆·厘米的序数数值。这一点足以证明三乙酰纤维素电绝缘薄膜具有較高的耐水性，就此性能来说它大大地超过了用漆絲和漆布作成的电绝缘材料，因为漆絲和漆布类的材料，在受到較长时间的水和湿气作用时，其体积电阻率要降低到非常低的数值（ 10^6 — 10^8 欧姆·厘米）。

三乙酰纤维素薄膜在加热时，其中发生有可逆的或不可逆的物理化学反应过程，从而导致机械性能、介电性质及其他物理特性发生相当变化。

三乙酰纤维素薄膜体积电阻率与温度的关系于图6中以曲线示出。根据图6中曲线的比較，可以认为，漆絲和漆布的体积电阻率比三乙酰纤维素薄膜体积电阻率降低得更为显著。对于介质损耗（图7）和抗电强度的角正切的温度关系也发现有与此类似的情况。

对三乙酰纤维素薄膜若作长时间加热时，其中发生非可逆的化学反应，从而导致巨分子裂解，随着溶液粘度降低以及乙酸分解。在三乙酰纤维素薄膜热老化过程中，其透气性及透湿性有所增加，且变化了断裂强度，降低了延伸率（图8）。在热老化初期，由于部分增塑剂蒸发和除掉了残余溶剂，乃致增塑的薄膜强度有些增高。其后由于热氧化裂解，强度便有些降低。

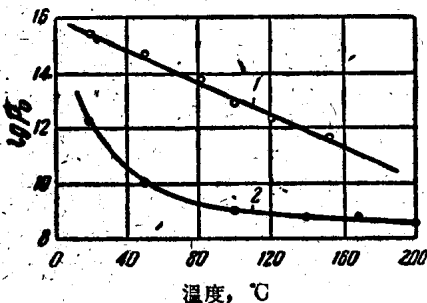


图6 体积电阻率与温度之关系
1—三乙酰纤维素薄膜；2—漆布

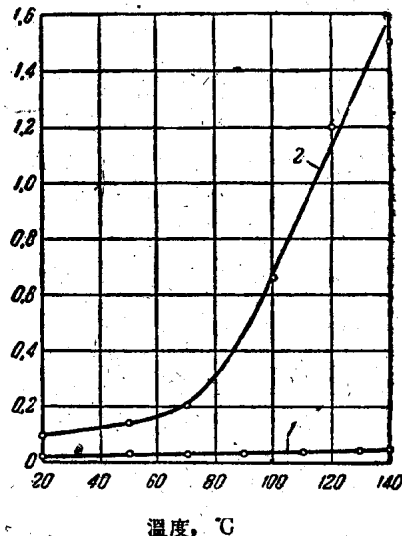


图7 $\text{tg} \delta$ 与温度之关系
1—三乙酰纤维素薄膜；
2—漆布

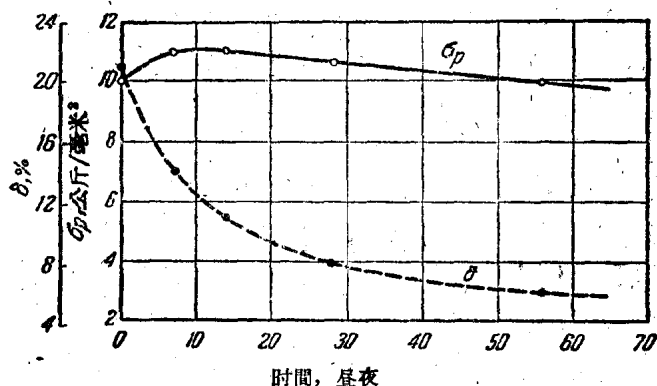


图 8 在120°下热老化过程中三乙酰纤维素薄膜断裂强度 (σ_p)及延伸率(δ)的变化

在热老化过程中如果不超过 120°C时, 三乙酰纤维素的介电特性并不降低。根据现有能够说明三乙酰纤维素薄膜在长时间老化时性状的数据, 认为, 使用此种薄膜可以加热到110—115°C。

三乙酰纤维素薄膜的缺点是它的抗撕裂强度较小(须将薄膜结合衬垫纸、绝缘厚纸和布等一起使用), 耐量度较低(因此不能给电压超过3300伏的电机作绝缘之用), 而且价格较高。

三乙酰纤维素电绝缘薄膜, 现在主要是作为电压3300伏以下的电机上线圈与底座A级绝缘之用, 以代替漆丝和漆布。

在电气工业方面有发展前途的还有纤维素乙酸丁酸酯薄膜, 此种材料具有较高的耐热性和耐湿性。

硅有机聚合物(聚有机硅氧烷)

所有的有机聚合物, 除聚四氟乙烯外, 都是耐热性较低, 只能在温度不超过 120°C时使用。同时, 对电气工业来说, 在多种情况下聚合物的热性都应 为180—200°C或更高一些。想作成这样的聚合物, 只有以硅有机化合物为主才能够办到^{7,8}。

虽然从第一次发明出硅有机化合物(1844年)到现在已经过了100多年, 可是在化学这一方面上, 仅仅在1937年以后才获得相当发展, 当时曾研究出了制备高分子硅有机化合物的方法⁹。

现在已经能够合成出大量的各种液体的, 凡士林状的, 橡胶状

的和树脂状的聚有机硅氧烷，它具有不同的化学成份和分子结构。其中对电气工业最有价值的是：ЭФ-3，ЭФ-5，K-40，K-41，K-43，K-44，K-47 和 K-48 等各种清漆，以及聚有机硅氧烷的弹性体。

聚有机硅氧烷具有较高的介电性和耐湿性，它与其他有机聚合物之不同点在于它具有非常高的耐热性。聚有机硅氧烷清漆硬化薄膜，于加热至250°C或更高时，其电性能很少起变化。

图9所示曲线如聚乙烯基苯基硅氧烷 ЭФ-3 漆薄膜的体积电阻率及抗电强度与温度的关系。根据这些数据可以看出：

1) 经过良好干燥的聚乙烯基苯基硅氧烷薄膜的体积电阻率于温度升高至240°C时，亦很少降低。

2) 聚乙烯基苯基硅氧烷清漆薄膜的电阻温度系数，决定于干燥温度。当升高干燥温度时，电阻的温度系数便行降低，这是由于巨分子间的交联键数增加了的道理。

3) 当温度从室温升高至100°C时，其抗电强度有某些降低，其后在较高的温度下——一直到250°C——能全变化到8—10%。抗电强度的温度系数决定于干燥温度。聚有机硅氧烷清漆薄膜的介质损耗角正切，很少受温度自200—250°C的影响(图10)。

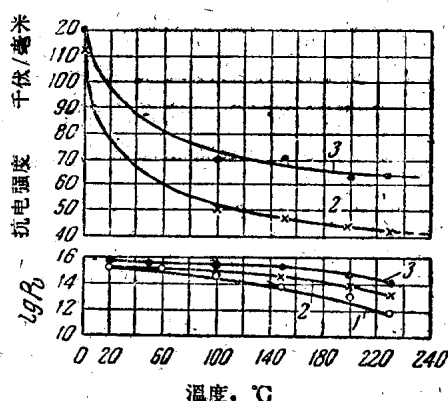


图9 ЭФ-3 清漆的体积电阻率及抗电强度与温度之关系。干燥经过6小时：
1—180°C下；2—200°C下；3—230°C下

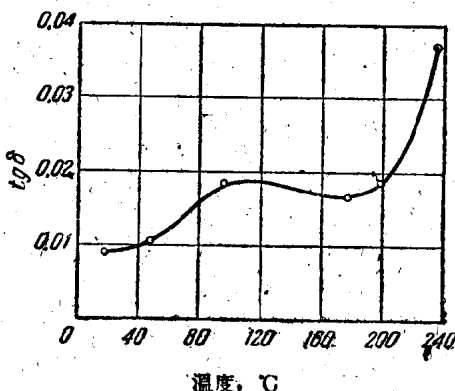


图10 聚甲基苯基硅氧烷清漆薄膜的 $\lg \delta$ (于50赫兹时)与温度的关系

如果较高温度长时间作用于聚有机硅氧烷清漆薄膜上时，则发生热氧化反应，其结果，导致巨分子裂解，从而引起薄膜机械性能、电性能及其他物理性质发生变化。

图11中所列曲线表明，在 200°C 下热老化的过程中，涂于铜底垫上的聚乙基苯基硅氧烷 $\Theta\Phi-3$ 清漆薄膜的重量损耗。为了比较，在同一图里列出，在同一条件下邻苯二甲酸甘油-油漆 1154 的重量损耗曲线。

从这些数据中可以看到：

1) 聚乙基苯基硅氧烷 $\Theta\Phi-3$ 清漆薄膜的重量，在第一昼夜中，发生了减少现象；这是由于剩余溶剂以及低分子杂质除掉的关系，此种杂质在这类漆的薄膜中，总是存有微少数量。其后薄膜的重量便不发生变化。

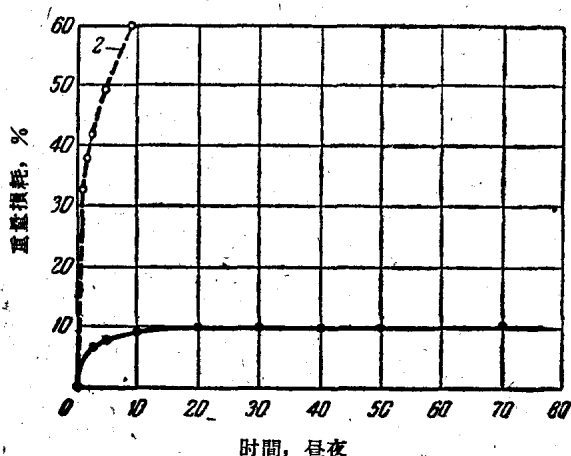


图 11 在 200°C 下热老化过程中清漆薄膜重量的损耗

1— $\Theta\Phi-3$ 清漆；2—1154 清漆

2) 聚乙基苯基硅氧烷清漆薄膜在热老化过程中，比变性的邻苯二甲酸甘油-油漆薄膜的重量损耗显然低得多，而邻苯二甲酸甘油-油漆是属于耐热的有机清漆一类。例如，在 200°C 下经过 10 昼夜老化后 1154 有机清漆薄膜的重量损耗，比聚乙基苯基硅氧烷 $\Theta\Phi-3$ 清漆薄膜的重量损耗要大到 6 倍。