

硅 酸 乙 酯

江 英 彥

(中國科學院化學研究所)

硅酸乙酯是最早被工業生產的有機硅化合物之一。在有機硅化合物中，雖然聚氫基硅氧烷現在亦已廣泛用於工業材料，並在應用上有一部分已代替了硅酯乙酯，但是硅酯乙酯在工業上仍然有重要的價值。這是由於硅酸乙酯和聚氫基硅氧烷在應用上有所區別，它的重要的工業應用在於它在適當條件下能夠經過水解縮合而析出有高度粘結性及高度耐熱性(1600°C)的二氧化硅的性質。

利用這種特性，硅酸乙酯廣泛用於為製造精密鑄件的型沙膠合劑。亦可塗抹於野外石造物以防風化，亦可滲入塗料中增加塗層的牢固度等。

目前在工業上所使用的硅酸乙酯可分為三種，即原硅酸乙酯，縮合硅酸乙酯及硅酸乙酯 40。原硅酸乙酯是有一定沸點的化合物，因此經過蒸餾的產物能夠保證析出高純度的二氧化硅。縮合硅酸乙酯是原硅酸乙酯和聚硅酸乙酯組成的。硅酸乙酯 40 是聚硅酸乙酯的混合物，這個名字的來源是由於它的有效二氧化硅含量約等於 40% 的原故。後兩者雖然不是經過蒸餾的，但是由於有較高的有效二氧化硅含量，所以有更大的工業價值，尤其是硅酸乙酯 40 最經濟。上面三種硅酸乙酯，工業上的規格有如下表所示^[1]。

各種硅酸乙酯的規格

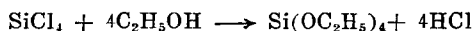
	原硅酸乙酯	縮合硅酸乙酯	硅酸乙酯 40
比重(20/20°C)	0.933~938	0.920~950	1.050~070
沸點範圍(°C)	160 以下餾分不超過 5%， 170 以上餾分不超過 27.9%*	90 以下餾分不超過 5%， 210 以上餾分不超過 15%	80 以下餾分沒有，110 以下餾分不超過 5%
有效二氧化硅含量((SiO ₂ %)	不低於 27.9	不低於 30	38—42
最高酸度(HCl %)	0.05	0.20	0.10

* 表中“27.9%”可能是原文獻^[1]上的錯字，因從理論推算不應該規定那麼高的數字。

1. 製 備

(1) 原硅酸乙酯

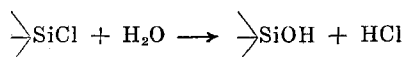
原硅酸乙酯不但直接可用於工業材料，也可以作為聚硅酸乙酯的原料，它由四氯化硅和乙醇按下式進行反應而得：



這個反應早在 1846 年，被 Ebelmann^[2] 所發現。一般製備法是在冰冷及攪拌下，將稍微過量的無水乙醇徐徐加入於四氯化硅，加入完畢後加熱攪拌^[3]或者通入乾燥空氣^[4]趕走產生的氯化氫，然後進行蒸餾，分出 168°C 餾分。以 80~85% 收率，可得純粹原硅酸乙酯。但是在這個反應過程，同時會發生另外的反應而降低收率。即產生的氯化氫和乙醇作用：



產生的水對四氯化硅或產物起水解作用：



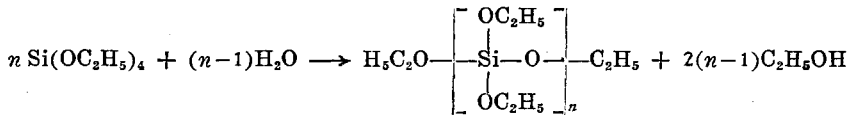
結果產生聚合物，而減少原硅酸乙酯的產率。

爲了避免這些副反應的發生以提高收率，所用乙醇量不應該超過理論量^[5]，並且產生的氯化氫須要迅速除去。如果採用在反應塔中，使四氯化硅和無水乙醇蒸氣逆流的接觸，而使產生的氯化氫沒有機會和乙醇接觸，迅速趕出反應系外的方法^[6]，可把收率提高到 97%。

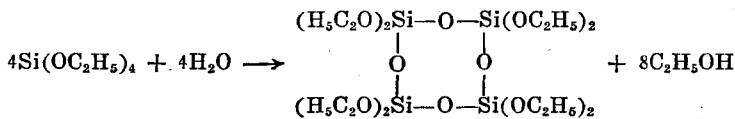
原硅酸乙酯的工業生產可採用連續製造法^[7]，即在混合塔內，將四氯化硅和無水乙醇連續微量混合，隨着在通氣塔中，用乾燥空氣逆流接觸來脫去氯化氫。這個方法亦適用於縮合硅酸乙酯的工業製備^[8]。

(2) 聚硅酸乙酯

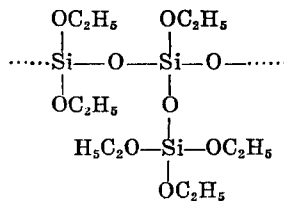
將原硅酸乙酯進行部分水解，可得各種結構及聚合度不同的聚硅酸乙酯。如果對於 1 克分子原硅酸乙酯使用 1/2~1 克分子比率的水進行水解，所得產物的大部分屬於鏈狀聚合體。



實際上所得的鏈狀聚合體 $n = 2\sim 6$ ^[9] 已經被得到了。但是在這個情況下也會產生環狀聚合體^[10]，其中環狀四聚體^[11]已經純粹地被分離出來了。



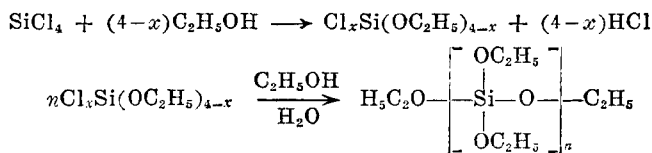
如果使用 1~2 克分子水，產物中可能含有側鏈的聚合體：



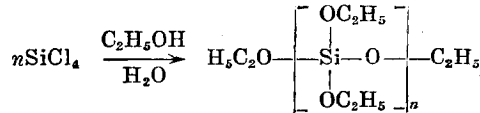
再增加水量可能會產生不溶於溶劑的具有交聯的體型結構的聚合體，增加到 4 克分子水就產生聚硅酸，最後變成二氧化硅 (SiO_2)_n。雖然相對的增加水量可得聚合度較高即有效二氧化硅含量較高的聚硅酸乙酯，但是在工業上有用的是可溶於溶劑的液體聚硅酸乙酯，因此增加水量是有一定的限制的。爲了避免產生固體聚合物及在可能生成液體聚合物的範圍內儘量提高聚合度，反應須要在均勻的情況下進行。

把原硅酸乙酯進行部分水解製備聚硅酸乙酯有種種方法^[12]，可採取在鹽酸或氨的存在下加入含水乙醇的方法，亦可採取不使用觸媒而在加熱的情況下通入空氣的方法。

但是製備聚硅酸乙酯不一定要以原硅酸乙酯爲原料，將四氯化硅以不足量的無水乙醇進行部分醇解使它變爲氯硅酸乙酯，然後以含水乙醇處理亦可^[8]：



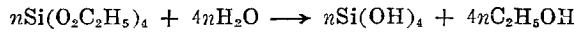
這個方法和原硅酸乙酯爲原料的方法比較，由於所用的無水乙醇量少在工業上是有利的，但是最理想的工業製備法是完全不使用無水乙醇而只使用含水乙醇一步製成聚硅酸乙酯的方法。這樣的方法已經研究而得到滿意的結果^[13]。



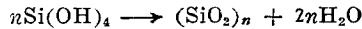
用這種方法不但可以製備聚硅酸乙酯，亦可以製備二氧化硅含量較高的硅酸乙酯 40，收率超過 95%。

2. 水 解

硅酸乙酯在應用上，水解是一個重要的問題。原硅酸乙酯如果以足夠量的水進行完全水解，反應可能按如下式進行：

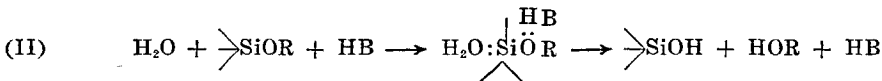
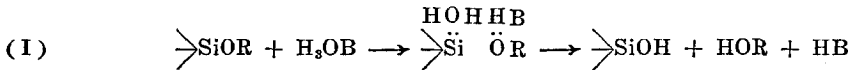


水解的結果產生的硅酸進行縮合，最後產生不定形的二氧化硅 (SiO_2)_n：

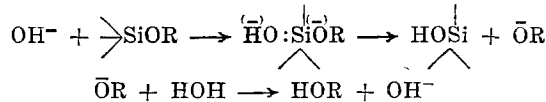


Aelion^[14]等對於原硅酸乙酯的水解，進行了動力學的研究。證明在酸介質中是關於水和原硅酸乙酯的二級反應，速度和酸的濃度成正比。在鹼介質中是關於原硅酸乙酯的一級反應，速度和鹼的濃度成正比，和存在的水量無關。並且提出了如下的反應歷程：

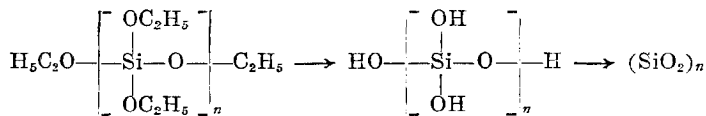
在酸介質中



在鹼介質中



聚硅酸乙酯的水解可能也類似地先生成聚硅酸然後進行縮合生成不定形的二氧化硅 (SiO_2)_n：



硅酸乙酯的完全水解，在中性溶液中進行地較慢，但是在氨的存在下非常迅速，容易生成膠質沉澱，如果以鹽酸為觸媒，水解速度是比較容易控制的。與製備聚硅酸乙酯時的情況相同，製備硅酸乙酯水解產物溶液時，我們不希望水解產物在使用以前縮合生成固體產物。因此在工業上一般採用稀鹽酸為水解劑。硅酸乙酯與水不相溶，但是在觸媒的存在下猛烈攪拌，能夠很快地進行水解而變為均勻的溶液。例如將 20 體積的硅酸乙酯 40 和 4 體積的 5% 鹽酸水溶液混合攪拌，在 5~10 分鐘就變成透明均勻溶液，再加入 76 體積的水可得含有約 8% 有效二氧化硅的蛋白樣溶液，保存數日內不致凝結。這個溶液按需要滲入或塗布於被處理材料，能夠析出有黏結性的二氧化硅。由於這種水溶液對於接觸劑比較敏感容易膠化，因此在工業上常常採用醇溶液。例如以鹽酸為接觸劑在含水乙醇中進行水解，不但可得較穩定的溶液而且可得二氧化硅含量較高的溶液。

3. 應 用

硅酸乙酯可配成水溶液，亦可溶於有機溶劑，而且從溶液中能夠析出有高度耐熱、耐水及耐

藥品性的黏結性二氧化矽，因此在冶金，建築，機械，電氣，化學等各工業部分有廣泛的應用。

(1) 精密鑄造型沙膠合劑^{[15][16][17]}

硅酸乙酯作為鑄造金屬及合金的鑄造型沙膠合劑有特殊的價值。以硅酸乙酯溶液處理的型沙，經過乾燥在表面上能夠形成玻璃樣的光滑覆膜，這個覆膜可耐 1600°C 的高溫，容易和鑄件脫離，使用這個鑄型所得的鑄件表面光滑，並且在大多數的場合下不需要再行加工，尺寸的誤差僅為計算值的數十分之一，因此很適用於精密零件的鑄造。

(2) 耐火材料膠合劑^{[18][19]}

粉碎硅土和已被水解的硅酸乙酯溶液混合，然後空氣乾燥，可得耐 2000 磅/吋² 擊破荷重及耐 1500°C 高溫的強硬而且輕的耐火材料。其他可以用硅酸乙酯膠合的耐火材料有硅綫石，高融合金用坩堝，耐酸磚塊，活性炭，石綿等。

(3) 改善多孔材料的性質^{[1][20]}

很多多孔材料以硅酸乙酯溶液處理，可增加強度及硬度。如果要求表面光滑，可預先和適當的填充料混合後使用。在這方面的應用有多孔硅土塊及石墨模型石綿，紙張，皮革及紡織材料。

(4) 防水材料^{[21][22]}

硅酸乙酯的最早的應用是保護藝術及建築石造物。把適當製備的硅酸乙酯溶液滲入於石材，磚塊及混凝土的表面，蒸發溶劑後經過水解乾燥而形成的堅韌的二氧化矽薄膜可減少材料的孔隙防止濕氣的滲入增加牢固度，因此被處理的石材在野外也不容易受雨水的侵蝕和風化。

(5) 塗料^{[22][23][24]}

適當的填充料，顏料和硅酸乙酯混合可得附着力很好的塗料。為了獲得最好的附着力，需要使用薄片狀的填充料，例如雲母粉末。典型的配方是 10 份完全水解的硅酸乙酯，3 份雲母粉末和 3 份顏料。最合適的顏料是化學不活潑的赭石，濃黃料，氧化鉻等。為了製備純白色或黑色塗料可使用二氧化鈦或烟黑。以硅酸乙酯製備的塗料有耐高溫及耐藥品等優良性質，可塗布於鍋爐，紅外線燈，石綿成型品，混凝土等。

(6) 增加對玻璃的附着力^{[25][26][27]}

1936 年 van Hueckeroth 發見硅酸乙酯具有增加硝酸纖維素對於玻璃附着力的性質。從此以來，硅酸乙酯也被用於增加聚醋酸乙酯，脲甲醛等樹脂對於玻璃的附着力。一般使用 100 份樹脂和能夠析出 30~50 份二氧化矽的完全水解硅酸乙酯混合物做為漆底。硅酸乙酯亦可和發光材料混合以增加發光材料的附着力。

(7) 純粹二氧化矽的原料^[28]

把硅酸乙酯燃燒可得一部分半透明的純粹二氧化矽白色粉末。由於這個白色粉末在粒子的大小及形狀也都符合於當做橡膠補強劑使用的要求，因此在橡膠工業上把這種二氧化矽叫做白炭黑。

(8) 其他

硅酸乙酯和其他樹脂混合，可得表面透明而具有耐摩擦性的樹脂^[29]。以硅酸乙酯的蒸氣處理金屬時生成的薄膜可使金屬防止腐蝕^[30]。

參 考 文 獻

- [1] H. D. Cogan and C. A. Setterstrom, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1364 (1947).
 [2] J. J. Ebelmann, *Ann.*, **57**, 334 (1846).
 [3] К. А. Андрианов, *ДАН*, **28**, 66 (1940).
 [4] A. W. Dearing and E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 3058 (1928).

- [5] 王葆仁、黃志鏜、孫樹門、呂繩青, 化學學報, **20**, 148 (1954).
- [6] 王葆仁等, 尙未發表.
- [7] 江英彥, 化學學報, **21**, 31 (1955).
- [8] 大河原六郎、江英彥、渡瀨武男, 工業化學雜誌(日本), **56**, 785 (1953).
- [9] L. Malatesta, *Gazz. Chim. ital.*, **78**, 747 (1948).
- [10] 高谷通, 日本化學雜誌, **74**, 892 (1953).
- [11] 高谷通, 日本化學雜誌, **76**, 7 (1955).
- [12] C. M. Langkammerer, U.S.P., 2,490,691 (1949); J. B. Rust, U.S.P., 2,507,422 (1950); C. Shaw, B. P., 574,548 (1946).
- [13] 江英彥等, 尙未發表.
- [14] R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5705 (1950).
- [15] A. E. Meadowcroft and G. E. Stockwell, *Metallurgia*, **41**, 157 (1950).
- [16] A. E. L. Jervis, *Chem. Age (London)*, **55**, 39 (1946).
- [17] C. Shaw and C. Marsden, *Ind. Chemist*, **22**, 61 (1946).
- [18] N. Shaw, U. S. P., 2,253,587 (1941).
- [19] G. W. Andersen and J. M. Diehl, U.S.P., 2,664,405 (1953).
- [20] *Union Chimique Belge S. A. Belg. P.*, 526,768 (1954).
- [21] A. P. Laurie, U.S.P., 1,561,988 (1925).
- [22] C. Shaw and J. E. Hackford, *Ind. Chemist*, **22**, 130 (1945).
- [23] C. Shaw and H. G. Emblem, *Ind. Chemist*, **22**, 215 (1946).
- [24] *Ital. Pat.*, 462,920 (1951).
- [25] R. R. McGregor and E. L. Warrick, U.S.P., 2,215,048 (1940).
- [26] J. K. Simons, U.S.P., 2,313,678 (1943).
- [27] G. H. Lockwood and R. E. Peterson, U.S.P., 2,707,687 (1955).
- [28] F. L. McNabb, U.S.P., 2,399,687 (1946).
- [29] M. F. Bechtold and P. S. Pinkney, U.S.P., 2,404,426 (1946).
- [30] Юдин, ДАН, **26**, 610 (1939).