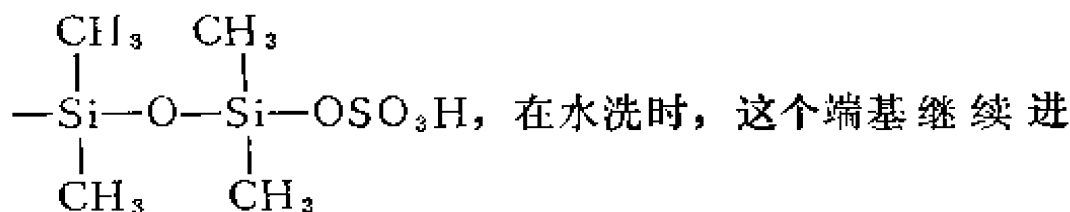


但可以选择适当的温度和硫酸浓度、用量，以保证不致使苯基从硅原子上掉下来。

关于使用硫酸作催化剂使D₄进行聚合，有一些简单的规律，如硫酸越浓开环越快，一般地说，75%的硫酸使D₄开环的速度较96%的硫酸速度要慢200倍，但含水量少时由于硫酸起端基封锁剂的作用，致使分子量增长的速度不快。硫酸的用量一般为D₄重量的2—4%，反应温度一般控制在100°C以下，反应完后，总还保留有10%左右的原料在反应物中。

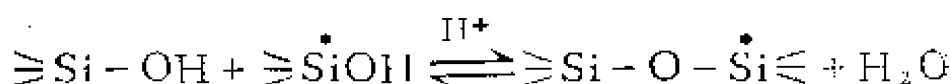
用浓硫酸作催化剂时，聚合物中残留酸式硫酸硅的端基



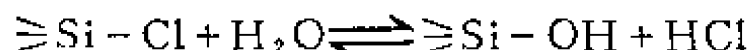
改用70%硫酸（用量为D₄和MM混合物重量的五倍），在60°C搅拌1小时，再在0°C维持52小时，得到分子量高而稳定的硅油。

其它无机酸，如硝酸、过氯酸、焦磷酸和盐酸，都能催化重分配反应，其机理可能都类似于硫酸。

无水氢氯酸是有效的催化剂。已知这个试剂能打断硅氧链生成硅醇和硅—氯键，因此，发生以下可逆反应和重分配反应：

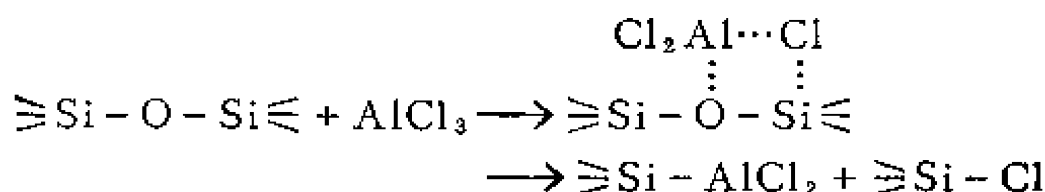


(1) 江英彦、林尧昌，《化学学报》，Vol.29, No.6, P390 (1963)



质子酸的催化中一个重要步骤无疑是质子配位到氧原子上得到 $\geq \text{Si} - ^+\text{OH} - \text{Si} \leq$ 这种结构，其中的硅原子很容易受到亲核攻击，结果使 $\text{Si} - \text{O}$ 键断裂。

在弗氏催化剂型的路易斯酸催化的重分配反应中，类似的配位应当也是重要的一步。已知这类的卤化物中有一些能使 $\text{Si} - \text{O}$ 键断裂。如果这个反应是可逆的，那么就发生硅氧键的重分配，例如：



酸催化的平衡化过程已用于一系列的硅氧烷的制备，也包括某些碳上含官能团的硅氧烷。

将聚硅氧烷单独加热（ $350 \sim 400^\circ\text{C}$ ）或更好是在催化剂存在下加热所引起的重分配，可用于使高分子聚硅氧烷转化为低分子的聚合物，低聚物一经生成就蒸馏而出。例如二甲基二氯硅烷水解得到的混合聚合物在氮气中 $350 - 400^\circ\text{C}$ 下加热生成 $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ ， $n = 3 \sim 6$ 的一系列环状化合物，其中环三硅氧烷收率较高。在 NaOH 存在下，在真空和较低温度下得 $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ ， $n = 3 \sim 8$ 等一系列化合物，收率在90%以上。

此外， EtHSiCl_2 水解得到的高聚物在真空中加热到 400°C 得到了 $(\text{EtHSiO})_n$ ， $n = 3 \sim 5$ 等一系列化合物。四聚体 $(\text{Et}_2\text{SiO})_4$ 在 KOH 或其他碱性催化剂存在下在 $170 - 230^\circ\text{C}$ 加热定量地转变为 $(\text{Et}_2\text{SiO})_3$ 。

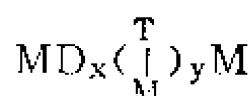
从二、三和四官能团的硅化合物水解或共水解得到的高度复杂的聚合物，经同样的过程得到了一些低分子量的可以鉴定的硅氧烷。

(三) 聚合度的控制

硅油的性质显然决定于其中硅氧烷分子的组成和结构，包括各种分子的相对含量，各种分子中硅氧主链的长度（聚合度或分子量），枝链的多少和长短，硅原子上取代基的种类等等。但是现在只有分子量比较小的硅油才能得到单个的化合物，例如线型不带分枝的以三甲基硅氧基封头的聚甲基硅氧烷只得到从 MM（分子量162.3）到 MD₆M（分子量829.5）的单个化合物。通常的硅油是分子量较大的各种不同聚合度的复杂混合物，只能用平均聚合度等常数来表征其组成结构。普通硅油分子量在几百至几千的数量级，属于低（贫）聚物的范围，可以适用高分子化学中的一些概念，但与分子量很大的高分子又不完全相同。要用高分子分级的技术才能将分子量较大的硅油分成很窄的级分，从而测定其分子量分布的情况，而这方面目前已进行的工作还很少。

为了制得一定聚合度和性质合乎要求的硅油，主要靠实践积累起来的数据，但也有一些理论规律可作为近似的依据。最重要的因素是各种官能度的原料的配比。威尔考克（D.F.Wilcock）⁽¹⁾对甲基硅油原料配比与所得油的粘度和聚合度分布进行了一些实验，并根据弗洛雷（P.T.Flory）缩聚理论作了分析。含M、D和T三种结构单元（链节）的硅油通式为：

(1) D.F.Wilcock, J.A.C.S., 69 477 (1947)



其中:

单 元	官能度	组 成	单 元 的 量	克分子 分数
M	1	$(CH_3)_3SiO_{1/2}$	81.16	m
D	2	$(CH_3)_2SiO$	74.13	d
T	3	$(CH_3)SiO_{3/2}$	69.09	t

令 $m - t = \alpha$, $t / (d + t) = \tau$

克分子分数的总和等于1, 即

$$m + d + t = 1$$

又用F代表平均官能度, 则

$$F = m + 2d + 3t$$

$$= 2(m + d$$

$$+ t) - m$$

$$+ t$$

$$= 2 - (m$$

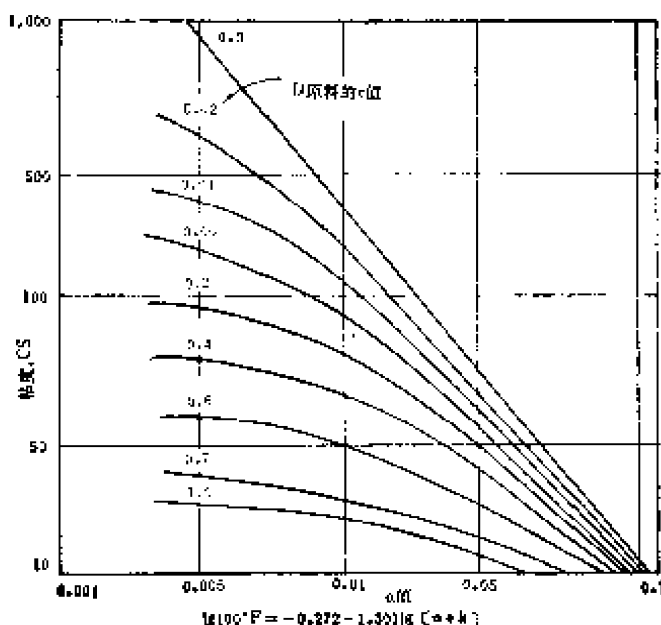
$$- t)$$

$$= 2 - \alpha$$

实验表明, 制得的硅油的粘度取决于 α 和 τ 的数值, 也就是单官能和三官能单体相对于二官能单体的量。结果如图Ⅱ—1所示。这些曲线

可以用函数表示为

$$\log v_{100^\circ F}$$



图Ⅱ—1 最后平衡粘度对装入油料的 α 值的影响

$$\log v_{100^\circ F} = -0.272 - 1.301$$

$$\log(\alpha + k) \quad k = f(\tau)$$

$$= -0.272 - 1.301 \log a \quad (1)$$

$$\log \nu_{100^\circ \text{F}} = -0.272 - 1.301(\alpha + K) \quad (2)$$

其中 $\nu_{100^\circ \text{F}}$ 代表 100°F 的粘度厘沲数。

(1)式是由 $\tau = 0$ ，MM至MD9M的实验数据归纳得来的经验公式。(2)式包括含有三官能度单元时的情况，其中K是 τ 的经验函数，如表Ⅱ—4所示。(2)式是由大于MD9M的较高粘度硅油的数据得出的公式， $\tau = 0$ 时（即不含三官能的单元。K ≈ 0 、与(1)式有偏离。

表Ⅱ—4 K与 τ 的关系

τ	0	0.025	0.050	0.103	0.397	0.516	0.697	1.00
k	-0.003	+0.004	0.007	0.014	+0.023	0.029	0.057	0.065

以不含三官能单体的MD_{x-2}M型的硅油，即 $\tau = 0$ 的情况为例，得到如下的结果：

$\alpha = m - t$	粘 度, cs			重 均 分子量 ^a	聚合度 ^b x	按原料计算的 聚 合 度 $x = 2/m$
	100°F	210°F	25°C			
0.055	25.9	10.8	32	2750	37	38.4
0.0393	36.0	14.7	46	3570	48	53
0.032	49.7	20.6	66	4660	62.7	64.5
0.0135	184	73.2	235	11,630	157	150
0.0079	459	185	605	22,900	308	255
0.0049	1620	646	2020	36,300	488	410

a. 估算值

b. 由实测粘度计算所得聚合度

当 $\tau = 0$ 时, $\alpha = m$, 如果用 $MD_{x-2}M$ 表示所得硅油的平均组成, 作为单一的分子看, 总单元数为 X , 单官能单元数为 2 , 故 $m = \frac{2}{X}$, $X = \frac{2}{m}$ 。作为多分散体系看, 以 $[M]$ 和 $[D]$ 分别代表单官能和二官能链节数, 则总链节数 $= [M] + [D]$, 总分子数 $= [M]/2$, 平均聚合度 $= \frac{\text{总链节数}}{\text{总分子数}}$

$$= \frac{[M] + [D]}{[M]/2} = \frac{2[D]}{[M]} + 2$$

因克分子分数 $m = \frac{[M]}{[M] + [D]}$, 另一种表示方式是

$$\text{平均聚合度 } X = \frac{[M] + [D]}{[M]/2} = \frac{2}{\frac{[M]}{[M] + [D]}} = \frac{2}{m}$$

由以上结果可以看出, 制油时提出一个分子式代表设计的平均组成, 按这个分子式来计算配料比, 结果得到的组成与设计的一致。鉴于计算上表中的数值时由 100°F 粘度估算 25°C 粘度, 和由 25°C 粘度计算分子量用的公式:

$$\log v_{25^\circ\text{C}} = 3.7 \log Mw - 13.56 \quad (Mw > 30,000)$$

$$\log v_{25^\circ\text{C}} = 1.39 \log Mw - 3.278 \quad (Mw < 30,000)$$

都引入了误差, 应当说以上设计和实际得到的结果是相当符合的。

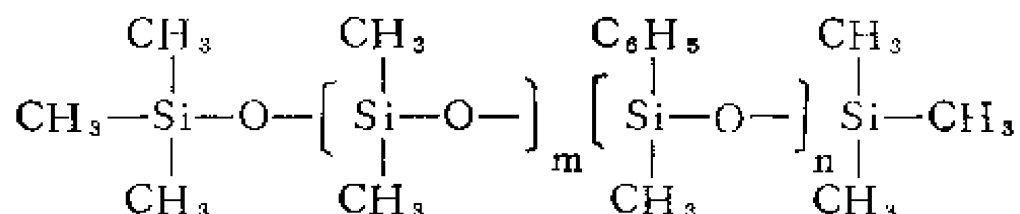
应当着重指出的是, 平衡化所得的硅油是多分散的复杂体系, 分子量的分布很宽, 例如 $\alpha = 0.670$, $\tau = 0$ 的低粘度硅油, 平均组成相当于 $X = \frac{2}{0.670} = 3$, 即MDM, 实际分馏和按弗洛雷理论计算的结果却有如下表中的情况:

弗洛雷关于缩聚产物分子量分布的理论是根据两个基本

聚合物	MM	MDM	MD ₂ M	MD ₃ M	MD ₄ M	MD ₅ M
重量%实验	31.4	24.9	16.1	12.2	5.6	2.6
计 算	34.8	25.1	16.4	10.1	6.0	3.4

假设：(1)分子量的大小对同一种官能团的反应活性影响不大，(2)缩聚过程中不生成环状化合物，以及几率理论推导的。威尔考克将这种理论应用于甲基硅油，进行了推导和验证，推导的步聚过于繁复，在此从略。

在包括三官能团单体和含苯基的单体时按设计分子来配料所得平均组成，由于枝链可以有不同的位置和长短，单体的反应活性有差异，甚至发生交联成环，情况比线型甲基硅油复杂得多，与设计的偏离会更大一些。但按设计的分子式来配油，作为一种近似的方法，在制备硅油和研究其组成结构与性能之间的关系时，还是很有用处。计算方法举例如下。假若要合成这样结构的硅油



其分子量控制在2000左右， $\text{C}_6\text{H}_5/(\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3) = 0.04$ 。为此，可以计算出制成具有这一结构硅氧烷的原料的配比。

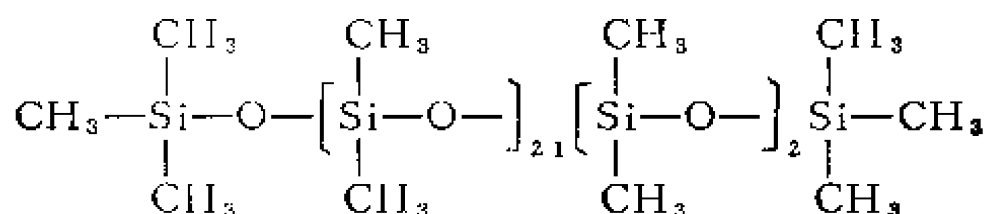
首先计算出各个单元的“分子量”：

$$\text{Me}_3\text{SiO}^{1/2} = 81.2, \text{Me}_2\text{SiO} = 74.2, \text{MePhSiO} = 136.2,$$

$$\text{已知} \begin{cases} 74.2m + 136.2n + 2 \times 81.2 = 2000 \\ n/2m + 2n + 6 = 0.04 \end{cases}$$

解以上联立方程得： $m = 20.98 \approx 21$ ， $n = 2.08 \approx 2$

从而确定设计分子式为：



由此分子式再计算出其理论分子量M及苯基含量。

$$\bar{M} = 2 \times 81.2 + 74.2 \times 21 + 2 \times 136.2 = 1993$$

$$\begin{aligned} \text{C}_6\text{H}_5 / \text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3 &= 2 / 2 \times 21 + 2 \times 2 + 6 = 2/52 \\ &= 0.0385 \end{aligned}$$

根据这个分子式，计算出各种原料的用量。在这个分子式中的每个基本链节要消耗一个原料分子，这样就知道要合成一克分子这样的硅氧烷就需要三甲基一氯硅烷二克分子，二甲基二氯硅烷21克分子，甲基苯基二氯硅烷二克分子，从而知道配料比。由于设计的分子式是代表平均组成，所以链节数可以是小数，按 $m = 20.98$ ， $n = 2.08$ 计算配料使分子量为2000，苯基含量为0.04。

四 去挥发分(“拔头”)和过滤

平衡化以后的产物中含有一系列蒸汽压较大的轻馏分，而硅油的应用时常要求在高温下工作时挥发失重和粘度变化小，有时要求蒸汽压在50°C低至 10^{-10} 毫米汞柱以下。所以去挥发分(常称为“拔头”)是很重要的后处理步骤。一般商品硅油常拔头到挥发试验在150°C下24小时失重0.5%以下，满足特殊要求的硅油去挥发分的程度更深一些。去挥发分的操作一般用间歇式或连续式的真空蒸馏器进行，控制真空

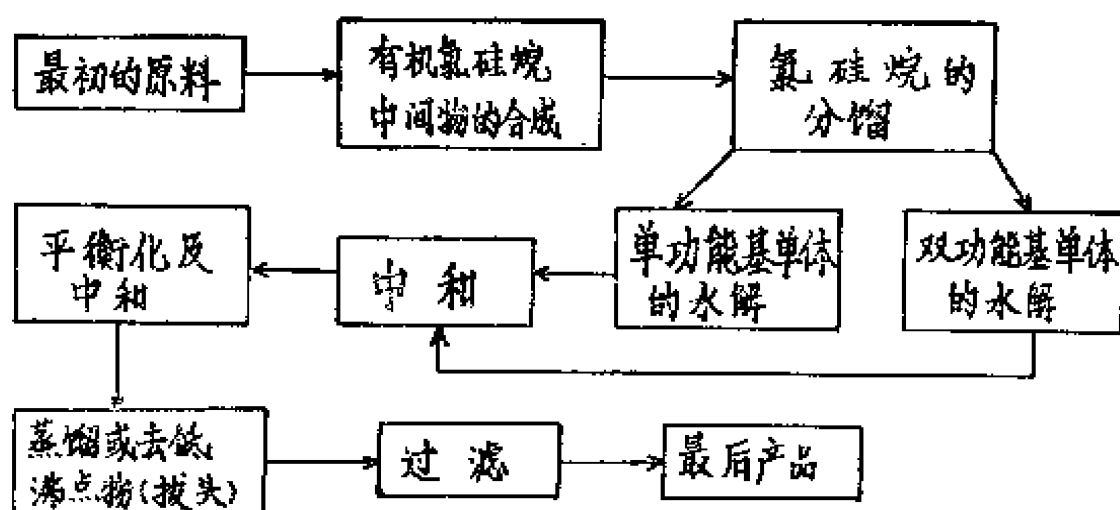
度、温度和时间来达到所要求的蒸气压或挥发度。实验室或少量生产常用的条件是在1毫米汞柱下加热到约 250°C ，经3小时直到馏出的速度很慢为止。

有时最后还进行过滤或活性炭处理后过滤得到硅油成品。

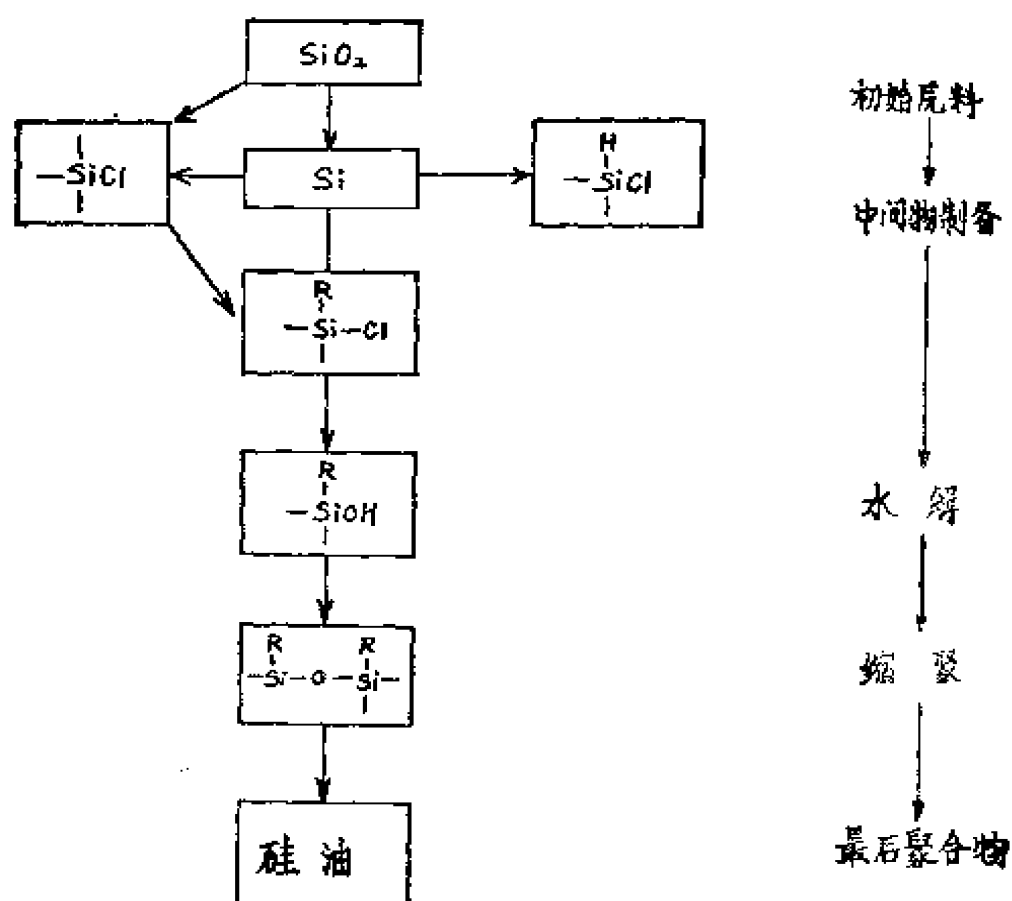
五 制 造 流 程

随着生产规模和产品种类的不同，制造硅油的流程和设备有很大变化。水解缩聚有在反应釜中进行的间歇式（图Ⅱ—2）和用循环水解泵的连续式（图Ⅱ—3）。平衡化在用酸或碱催化时一般在反应釜中间歇式地进行，用暂时性催化剂时则可以在管道化的聚合反应器中进行聚合，再在稳定化反应器中使催化剂分解，然后在减压拔头搭中去挥发分。这样全部过程就连续化了。下面举出几种生产硅油（及其它有机硅产品）的流程图，（图Ⅱ—4~7），可资参考。（1）（2）（3）

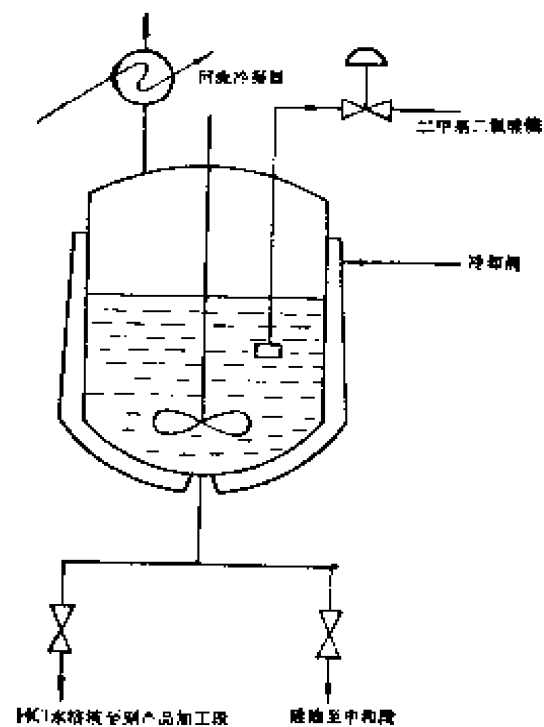
硅油的制备过程可以作一简略图式如下：



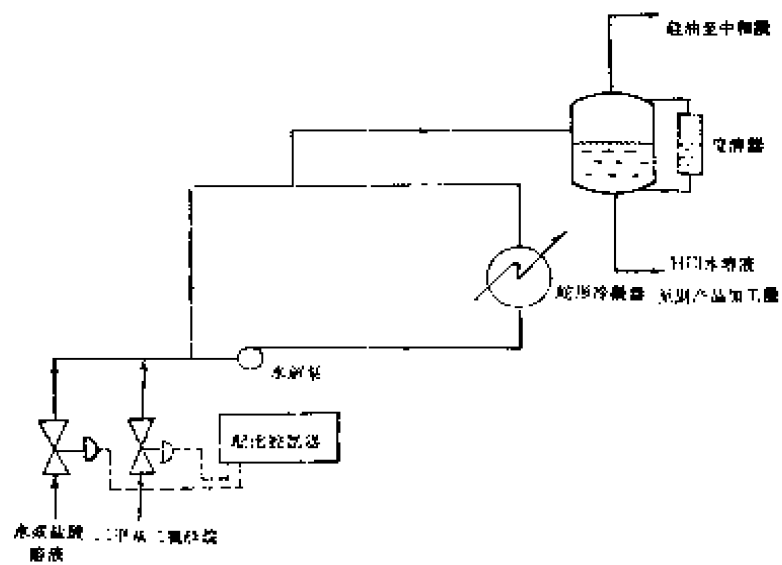
其化学过程如下图：



- (1) Reuben Gutoff, 《Silicone Fluid Manufacture》,
I.E.C, Vol.49, №11, 1808—11 (1957)
- (2) Norman kirk, 《A.Continuous Process for
Polymerizing Silicones》, I.E.C, Vol.51, №4,
515—518 (1959)
- (3) D.G.Weaver and R.J. O'corrers, 《Manufacture of Basic
Silicone products》, I.E.C, Vol.50, № 2 , 132—136 (1958)



图Ⅱ—2 硅油的间歇式水解



图Ⅱ—3 硅油的连续式水解

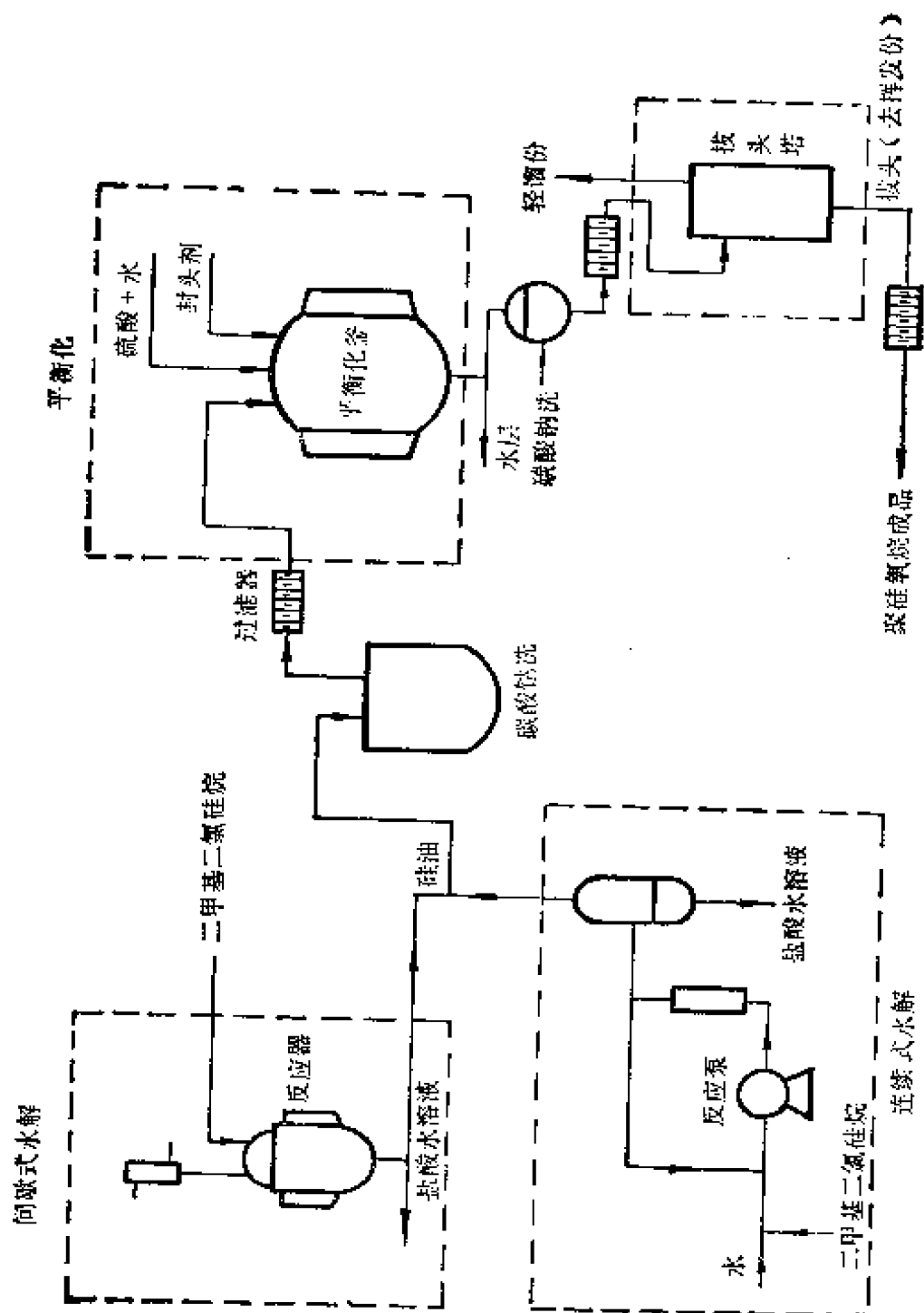
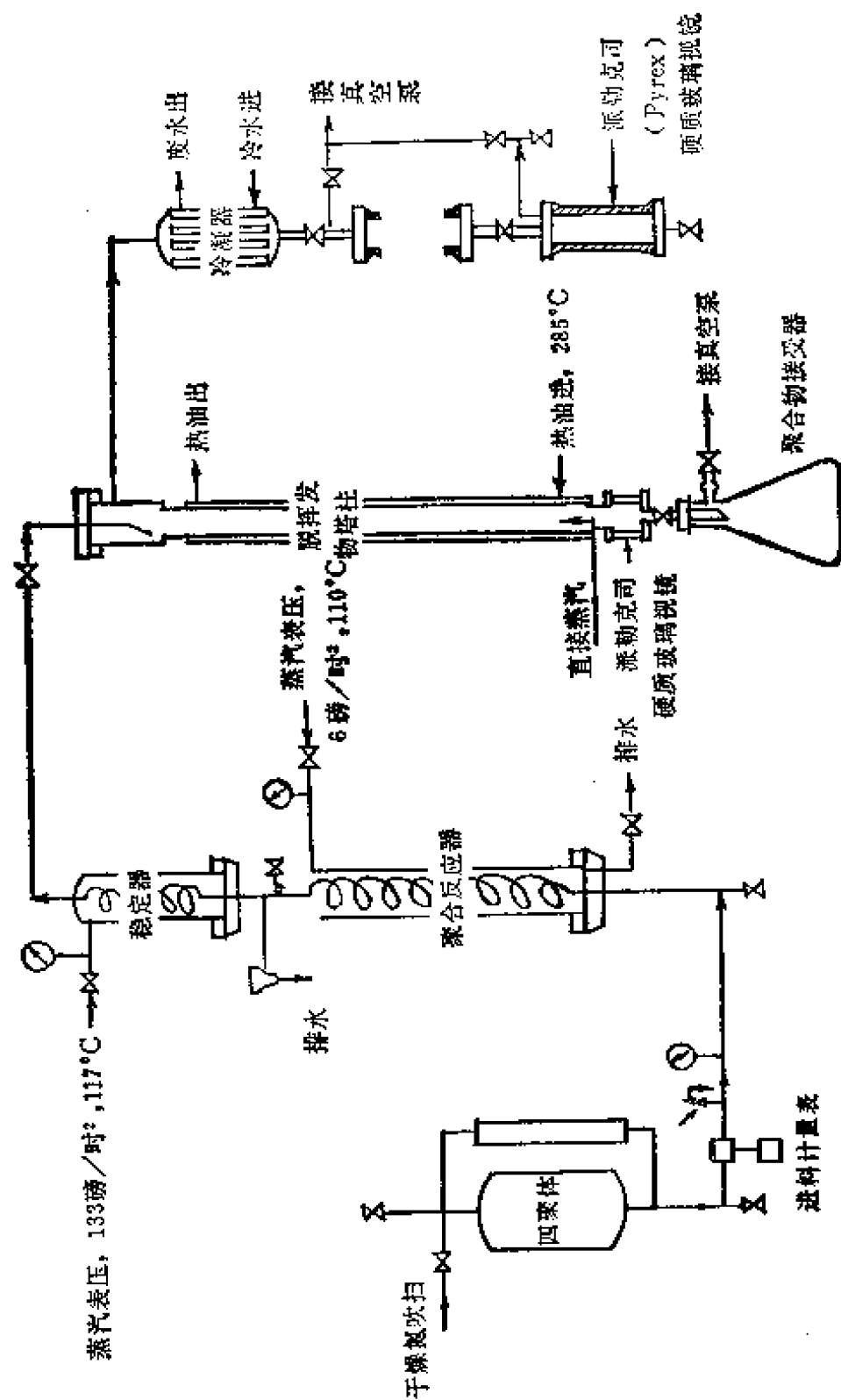


图 1-4 硅油制造流程 (G.E.)



图Ⅱ—5 盘管型热交换器用于硅油连续聚合过程

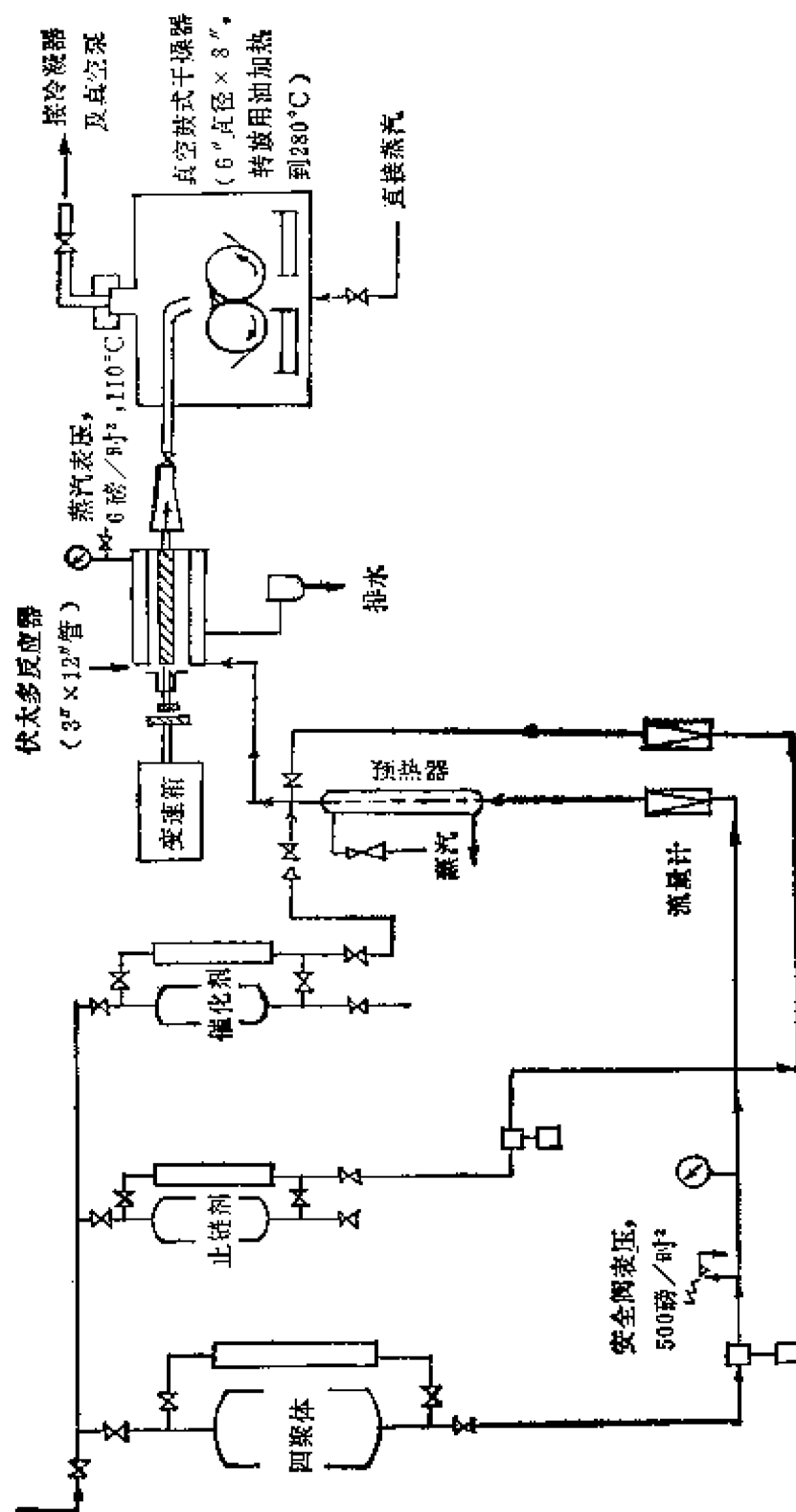


图 1-6 刮刀式表面热交换器中制取硅橡胶

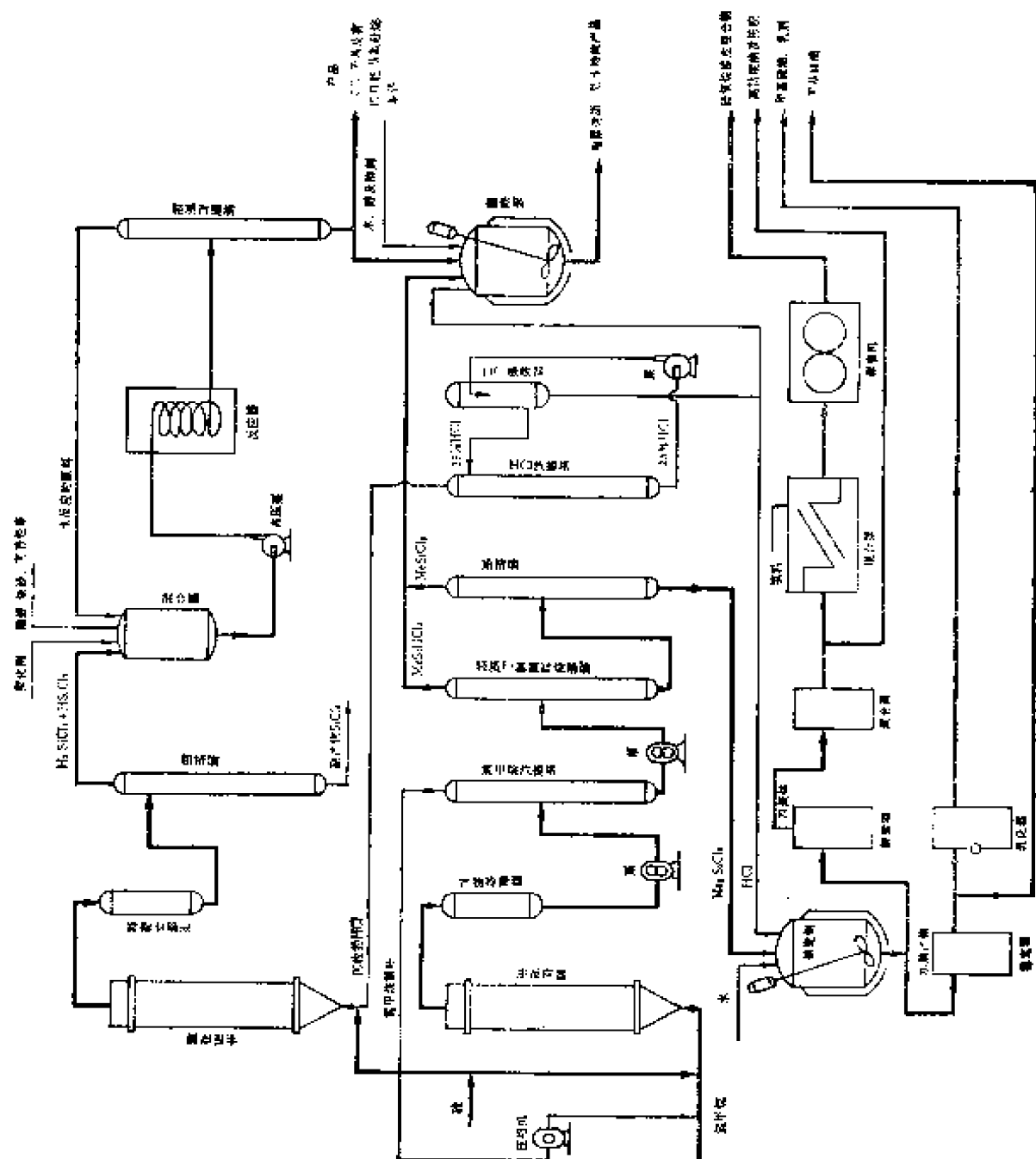


图 1-7
基本有机
硅氧烷产
品的制造
工艺流程
图 (联合
碳化物公
司)

第四章 硅油的物理性质

硅油的物理性质取决于聚合物的分子结构,如分子量,有机基团的类型及数量,支链的位置和长短等。现在商品中使用较多的是二甲基硅油,甲基苯基硅油及乙基硅油,此外甲基氯苯基硅油也已有商品生产,为了改善硅油的润滑性及热氧化稳定性等性能,对含其它有机基团的硅油也进行了许多的研究。表Ⅳ—1⁽¹⁾,Ⅳ—2⁽²⁾,Ⅳ—3⁽³⁾列出了一些甲基硅油(DC—200),甲基苯基硅油及混合基硅油的一般物理性能数据。DC—200系列的硅油包括了过去使用过的牌号DC—500系列,其粘度范围是从在25°C时0.65厘沲到1,000,000厘沲,它们是线型聚甲基硅氧烷。混合基硅油包括用苯基,氯苯基,三氟丙基等基团部分取代甲基以后的硅油及硅——二醇嵌段共聚物,硅——氧——硅——苯撑基共聚物,一般都以三甲基硅氧链封头,耐高温的硅油也有以苯基封头的。由于二甲基硅油的性能典型地表现了硅氧烷链的特征,对它的研究也进行较多,在以后的讨论中将以它为准来讨论硅油的一些基本性质。

(1) S. Fordham, Ph.D., 《Silicone》, P146 (1960)

(2) Raigh C. Gunderson, Andreu W. Hart, 《Synthetic Lubricants》
P275 (1962) New York

(3) 金道森,姜焱昌《甲基苯基硅油油的合成和性质》,第一次全国摩擦磨损与润滑研究工作报告会论文集, P213—218, 中国工业出版社 (1964)

DC—200硅 油 韵

表 IV—1

粘 度 cs* 25°C	ssu 100°F	粘 温 系数 ¹	介 电 常数 ⁽²⁾	凝 固 点 °C	沸 点 °F	沸 温 °C	度 °F	压 力 (mmHg)
0.65	28	0.31	2.18	-68	-90	99.5	211	760
1.0	29	0.37	2.32	-86	-123	152	305	760
1.5	30	0.46	2.40	-76	-105	192	377	760
2.0	31	0.48	2.46	-84	-119	230	446	760
				倾 点 (°)				
3.0	33	0.51	2.52	-65	-85	70—100	158—212	0.5
5.0	39	0.55	2.58	-65	-85	120—160	248—320	0.5
10	52	0.57	2.65	-65	-85	>200	>392	0.5
20	80	0.59	2.68	-60	-76	>200	>392	0.5
50	185	0.59	2.72	-55	-67	>250	>482	0.5
							挥 发 性 (%)	
						°C	°F	%
100	350	0.60	2.74	-55	-67	200	392	<2
200	720	0.62	2.74	-53	-63	200	392	<2
350	1250	0.62	2.75	-50	-58	200	392	<2
500	1750	0.62	2.75	-50	-58	200	392	<2
1000	3500	0.62	2.76	-50	-58	200	392	<2
12500	45000	0.58	2.82	-46	-51	200	392	<2
30000	115000	0.61	2.77	-44	-47	200	392	<2

物理性质

闪点 ⁽³⁾ (最小) °F	热传导性 ⁽⁴⁾	折光指数, 25°C	比重 25°C/25°C	比热 0—100°C 卡/克/厘米	表面张力 达因/厘米	膨胀 系数×10 ⁴ CC/CC/°C
30	0.00024	1.375	0.761	0.33	15.9	13.4
110	0.00024	1.382	0.818	—	17.4	13.4
160	0.00025	1.387	0.852	—	18.0	13.4
175	0.00026	1.390	0.871	—	18.7	11.7
215	0.00027	1.394	0.896	—	19.2	10.6
275	0.00028	1.397	0.918	—	19.7	10.5
325	0.00032	1.399	0.940	—	20.1	10.8
520	0.00034	1.400	0.950	0.34	20.6	10.7
525	0.00036	1.402	0.955	0.35	20.8	10.4
600	0.00037	1.4030	0.968	0.35	20.9	9.6
600	0.00037	1.4031	0.971	—	21.0	9.6
600	0.00038	1.4032	0.972	0.335	21.1	9.6
600	0.00038	1.4033	0.972	—	21.1	9.6
600	0.00038	1.4035	0.973	0.37	21.2	9.6
600	0.00038	1.4035	0.973	—	21.5	9.6
600		1.4035	0.973	—	21.5	9.6

v

表 IV—2

混 合 基 硅

硅 油 类 型	粘度 25°C	粘温系数 (VTC) $\frac{V_{98.9^{\circ}\text{C}}}{V_{37.8^{\circ}\text{C}}}$	凝固点 °C	挥 发 性 250°C, 48小时 %
一, 二, 三甲基	46	0.57	< -100	3.2 ^a
乙基甲基	42	—	< -73	—
苯基甲基(ϕ/Me 0.05)	50	0.62	-73	14
	100	0.62	-73	10
	500	0.65	-73	60
苯基甲基(ϕ/Me 0.20)	80	0.65	< -62	1.8
苯基甲基(ϕ/Me 0.30)	100— 150	0.76	-51	9
苯基甲基(ϕ/Me 0.75)	500	0.84	-22	13
二苯基甲基及二甲 基(ϕ/Me 0.20)	45	0.66	-65 ^b	—
二苯基甲基及二甲 基(ϕ/Me 1.3)	600	0.93	+10	25 ^c
氯苯基	63	0.69	-70	17
三氟丙基甲基	360	0.85	-57	—
硅——二醇共聚物	900	0.82	-37	—
硅氧——硅苯撑基 共聚物	190	0.77	—	—

a. 200°C, 48小时 b. 倾点 c. 288°C, 48小时 d. 克—卡/秒/厘

油的性质

闪点 °C	比重 25°C	热传导性 ×10 ⁴ d	比 热 0-100°C 卡/克/°C	表面张力 达因/厘米	膨胀系数×10 ⁴ 毫升/毫升/度
291	0.95	—	0.67	20.5	9.5
238	0.96	—	0.72	—	—
274	0.99	3.5	—	25.0	9.9
274	0.99	3.6	0.67	24.1	9.6
274	0.99	3.7	0.67	24.4	9.6
299	1.02	—	—	—	—
302	1.07	3.5	0.65	24.5	7.5
302	1.10	3.5	0.65	28.5	7.7
279	1.02	—	—	—	—
316	1.12	—	—	—	—
288	1.04	3.6	—	—	—
232	1.30	—	—	—	—
263	1.03	—	—	19.1	7.8
329	1.01	—	—	—	—

米²/°C/厘米 e.φ/Me,表示聚合物中的苯基对甲基的克分子比值。

(表 IV—3 甲基苯基硅

编 号	拟 定 结 构 ⁽¹⁾	分子量 ⁽²⁾	苯基含量(%)	d_4^{20}	n_D^{20}	运动粘度(S)	
						γ_{50}	γ_{100}
1	M''_2D_8	1500	54.5	1.1289	1.5622	191.7	31.0
2	$M''_3D'_6T'_4$	1563	59.1	1.1289	1.5922	190.8	30.4
3	$M''_3D'_6T'_1$	1500	54.5	1.1206	1.5593	136.3	23.3
4	$M''_2D'_4D''_4$	1749	72.7	1.1392	1.5802	299.1	28.0
5	$M''_3D'_3D''_3T'_1$	1749	72.7	1.1330	1.5841	264.1	23.0
6	$M''_4D'_2D''_2T'_2$	1749	72.7	1.1330	1.5832	292.2	31.5
7	$M''_3D'_4T'_1$	1290	61.2	—	1.5712	134.7	23.9
8	$M''_4D'_4T'_2$	1625	63.6	1.1206	1.5509	82.4	21.7
9	$M''_4D'_4D''_4\Phi_1$	1625	63.6	1.1185	1.5741	91.2	15.3
10	$M_5D'_2T'_3$	1687	68.2	1.1454	1.5815	331.4	—
11	$M'_2D'_8$	1376	45.5	1.1001	—	46.3	12.8
12	$M'_3D'_6T'_1$	1376	45.5	1.0905	1.5415	28.8	8.8
13	$M'_3D'_{11}T'_1$	2058	46.8	1.1071	1.5431	59.5	16.1
14	$M_3D'_{11}T'_1$	1871	37.5	1.1401	1.5482	647.8	101.8
15	$M'_2M''_1D'_6T'_1$	1438	50.0	1.1066	1.5850	54.9	16.1

油的物理性质

黏温系数 $\frac{V_{50} - V_{100}}{V_{50}}$	凝固点°C	比 折 射 度		比		容 计 算	失重% 250°C, 0.5小时
		观 察	计 算	观 察	计 算		
0.877	-15	0.287	0.291	0.885	0.896	0.896	20.4
0.842	-17	0.287	0.292	0.885	0.888	0.888	19.9
0.828	-11	0.291	0.291	0.892	0.896	0.896	23.6
0.907	-10	0.293	0.295	0.873	0.870	0.870	20.4
0.913	-8	0.296	0.295	0.883	0.870	0.870	23.5
0.893	-5	0.296	0.295	0.883	0.870	0.870	21.7
0.823	-10	—	0.294	—	0.889	0.889	27.4
0.737	-29	0.285	0.293	0.892	0.882	0.882	27.2
0.831	-11	0.294	0.293	0.894	0.882	0.882	36.7
—	+2	0.291	0.294	0.873	0.873	0.873	24.1
0.723	-33	—	0.288	0.909	0.914	0.914	28.2
0.695	-42	0.288	0.288	0.917	0.911	0.911	—
0.730	-30	0.285	0.286	0.903	0.902	0.902	27.0
0.843	-12	0.278	0.283	0.877	0.895	0.895	—
0.706	-33	0.303	0.290	0.904	0.905	0.905	30.0

续

编号	拟定结构 ⁽¹⁾	分子量 ⁽²⁾	苯基含量(3)%	d_4^{20}	n_D^{20}	运动粘度CS γ_{50} γ_{100}
16	$M'_1M''_2D'_6T'_1$	1500	54.5	1.1149	1.5521	91.5 19.2
17	$M'_1M''_2D_6T_1$	1438	50.0	1.1095	1.5606	58.2 15.1
18	$M_2D_8D'_{10}$	2118	23.8	1.0746	1.4960	147.2 51.4
19	$M_2D_{14}D'_4$	1745	9.5	1.0343	1.4560	220.9 94.9
20	$M_2D_{14}D_4$	1745	9.5	1.0272	1.4531	88.4 39.0
21	$M_4D_7D'_7T_2$	2056	21.4	1.1186	1.5101	536.6 126.9
22	$M_3D_{12}D'_9T'_1^*$	2523	19.2	1.1098	1.5000	968.9 441.4
23	$M_3D_{13}D'_3T'_1^*$	1779	9.5	1.0896	1.4693	704.4 239.9
24	$M'_2D_8D'_5D'_5^*$	2414	28.6	1.0911	1.5100	36.9 12.7
25	$M'_2D_{16}D'_5$	2154	14.6	1.0319	1.4621	20.1 9.0
26	$M'_2D_{16}D'_5'$	2154	14.6	1.0325	1.4628	19.8 8.9
27	$M_2'D_1''$	484.8	50.0	1.0660	1.5578	15.5 4.45

续

粘温系数 $\frac{V_{50}-V_{100}}{V_{50}}$	凝固点°C	比 折 射 度		比 容		HAPOK 失重% 250°C, 0.5小时
		观 察	计 算	观 察	计 算	
0.791	-24	0.303	0.291	0.897	0.896	26.7
0.740	-27	0.289	0.290	0.901	0.905	30.6
0.651	-48	0.278	0.276	0.931	0.934	16.6
0.569	<-65	0.263	0.266	0.967	0.997	6.3
0.558	-81	0.270	0.266	0.974	0.997	12.0
0.763	-29	0.267	0.275	0.894	0.943	13.0
0.544	-35	0.267	0.270	0.901	0.937	9.4
0.660	-56	0.256	0.263	0.918	0.982	11.5
0.656	-43	0.274	0.267	0.916	0.867	24.0
0.552	-80	0.266	0.269	0.969	0.968	—
0.550	-85	0.266	0.269	0.969	0.968	—
0.713	—	0.302	0.303	0.938	0.955	—

表Ⅳ—1 注:

$$(1) \quad \frac{V_{37.8^{\circ}\text{C}} - V_{98.9^{\circ}\text{C}}}{V_{37.8^{\circ}\text{C}}}$$

(2) 25°C, 1000周, 用西林电桥 (Schering Bridge) 测定介电常数。

(3) 开杯闪点

(4) 50°C, 克—卡/秒/厘米²/度/厘米

(5) 倾点, ASTM D97—39, 5至7部分

(6) 35—40克样品, 置于一个150ml的底部面积约3平方英寸的烧杯中, 在200°C加热48小时后的重量损失百分数。

• 厘泊,

ψ 赛波特粘度单位, 秒

表Ⅳ—3 注:

$$(1) \quad M = (\text{CH}_3)_3\text{SiO}^{1/2}$$

$$M' = (\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}^{1/2}$$

$$M'' = (\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}^{1/2}$$

$$\varphi = \text{SiO}^{4/2}$$

$$D = (\text{CH}_3)_2\text{SiO}$$

$$D' = (\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$$

$$D'' = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$$

$$D^* = (\text{CH}_3)(\text{对}—\text{ClC}_6\text{H}_4)\text{SiO}$$

$$T = \text{CH}_3\text{SiO}^{3/2}$$

$$T' = \text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}^{3/2}$$

$$T^* = \text{对}—\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SiO}^{3/2}$$

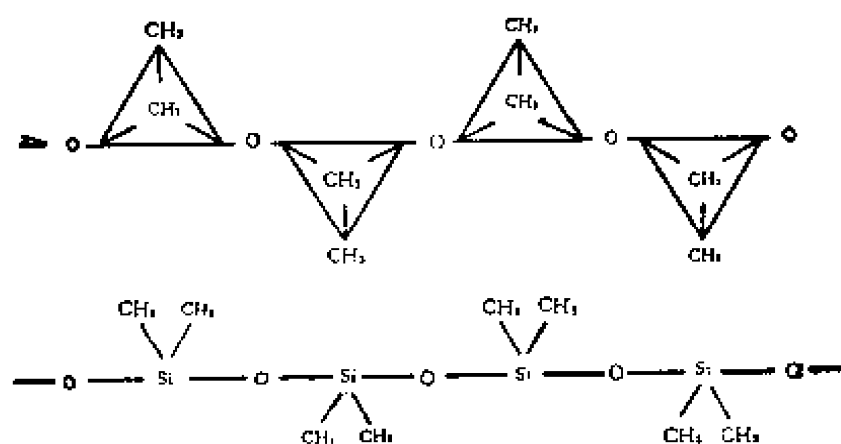
(2) 根据拟定结构计算的结果。

$$(3) \quad \frac{P^h}{P^h + M_e} \times 100\%$$

硅氧烷的某些物理性质, 可直接从其分子结构得到解释。一般认为硅氧烷分子是一种易挠曲的之字形的链, 它由成

百个硅原子和氧原子交替组成，每一个硅原子上有两个烃基（如甲基）连接着，这两个甲基处在垂直于连接硅原子上两个氧原子的中心的直线，并等分这一直线的平面上。

下图简略地在没有考虑原子间的距离和键角的情况下，描绘出聚硅氧烷分子链的一般图象：



二甲基硅油构象图

在这个分子中每个甲基（—CH₃）都围绕硅——碳轴旋转振动，因此，甲基中的氢原子比甲基不旋转时要占据较大的空间，从而增加了相邻分子间的距离。由于分子间的相互吸引力与分子间距离的六次方成反比，所以，在硅氧烷中分子间的相互作用力比碳氢化合物要弱得多。因此硅氧烷与相同分子量的碳氢化合物比较起来，它的沸点低，粘度低，蒸发热小。

此外整个—(CH₃)₂Si—基团容易围绕硅——氧键旋转，因此，硅氧链较容易缠绕和解开，与此相反，碳氢化合物链则相当紧地纠缠在一起，要使其松开需要加较大的能量（热），碳氢化合物的链在加热时，大大地变得柔韧起来，

活动性也大为增加，因而，碳氢化合物的粘度随着温度的升高而急剧降低。硅氧链甚至在低温下也能伸展开，因此，升高温度不会引起粘度的显著下降。硅氧烷的极大柔顺性使它具有高压缩性，粘度随温度变化比一般液体小。

如果是甲基以外的其它基团与硅原子连接，上述的作用力也就有所改变。如用氢取代甲基，粘度随温度的变化则还要小，引进乙基或苯基就会使得粘度随温度的变化增大，这样的组成改变还可能大大地影响其它性质如化学惰性，润滑性，氧化稳定性等。

一 分 子 量

在商品中，二甲基硅油是最重要的。其粘度可以从最低分子量的0.65CS（25°C）到很高分子量的1,000,000CS。对于二甲基硅油在分子量超过2500以上者，伯尔利（Barry）曾经建立了一个粘度与平均分子量之间的关系式：

$$\lg \mu = 1.00 + 0.0123 \sqrt{M}$$

式中 μ ——25°C时的粘度，CS

M——平均分子量

从表IV—4中可以看出分子量与粘度的一般关系。

以后还有人⁽¹⁾提出另外的公式如：

$$\lg \mu_{25^\circ\text{C}} = 3.7 \lg M_w - 13.56 \quad (M_w > 30,000)$$

$$\lg \mu_{25^\circ\text{C}} = 1.39 \lg M_w - 3.278 \quad (M_w < 30,000)$$

在实际生产应用当中，一般并不测定硅氧烷分子量，而是根据其粘度的大小来进行评价的。

(1) A. Chalesby, J. polymer Sci. 17 379 (1955)

表 IV—4 二甲基聚硅氧烷的分子量——粘度的关系

硅 油 ^b			粘度, 25°C, cs	平均分子量
二	聚	物	0.65	162
三	聚	物	1.0	236
四	聚	物	1.5	311
五	聚	物	2.0	385
六	聚	物	2.63	458
七	聚	物	3.24	532
八	聚	物	3.88	606
九	聚	物	4.58	680
多 聚 物			10	1,160
			20	1,970
			50	3,900
			100	7,100
			200	11,200
			350	15,800
			500	19,000
			1000	26,500
			12,500	62,000
			30,000	80,000
			100,000	106,000
			9.90 ^a	1,150
			48.0 ^a	3,800
			102.0 ^a	7,140
			290.0 ^a	14,100

a. 末端基为乙氧基 b. 粘度低于5cs(25°C)的硅油, 其分子量是准确的, 它们是分馏出的单纯馏份。

二 沸点、蒸气压和挥发度

二甲基硅油的沸点依赖于其粘度或分子量，25°C 的粘度小于2.0厘沱的硅油可以在常压蒸馏并测定其沸点，25 厘沱以下的硅油可以减压蒸馏，粘度更大的硅油甚至在 0.5 毫米汞柱下加热到250°C也不沸腾。数据见表Ⅳ—1。

关于硅油特别是二甲基硅油的蒸气压已有较多的研究。对聚合度在 9 以下的甲基硅氧烷可用下式表示：

$$\lg p = 6.28 - \frac{1030}{T} + \left(0.443 - \frac{360}{T} \right) n \quad (\text{线型})$$

$$\lg p = 7.07 - \frac{1190}{T} + \left(0.265 - \frac{294}{T} \right) n \quad (\text{环式})$$

其中P是蒸气压毫米汞柱数，T是绝对温度（°C + 273），n是聚合度（硅原子数）。

较高粘度的硅油的蒸气压受到拔头程度的显著影响，这也反映在其闪点和自动着火温度上。硅油的闪点随其粘度而不同，从室温以下到316°C 以上，高粘度硅油的自动着火温度在460至527°C。硅油的闪点和自动着火温度都比相应的矿物油高。

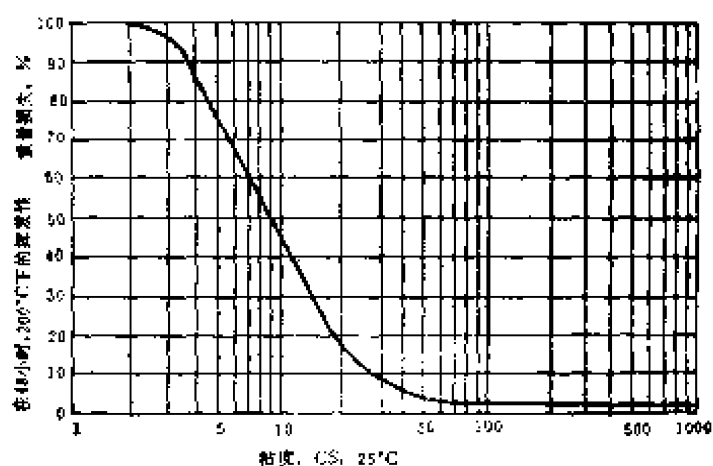
硅油与一般有机油比较起来，挥发性是很低的。不同类型的硅油的挥发性列于表Ⅳ—5 中。这些数据是将10克油样在150毫升的烧杯中于149°C经30天后测定挥发失重的结果。

在一定的温度以上，挥发度不单是由于蒸气压或蒸发作用，还涉及热氧化稳定性。在200°C 下经48小时之后各种甲

表Ⅳ—5 各种硅油与双酯和矿物油挥发度的比较

油 品	挥 发 度 %
二甲基硅油, 50cs	0.3
中苯基硅油	0.5
高苯基硅油	0.1
低氯苯基硅油	1.7
重质矿物油	15.7
二(2-乙基己基)癸二酸酯	15.8

基硅油的挥发失重与油的粘度有如图Ⅳ—1所示的关系。在较低粘度范围内, 挥发失重随粘度的增加降低很快, 粘度100CS (25°C) 以上时挥发失重基本上是一个常数。

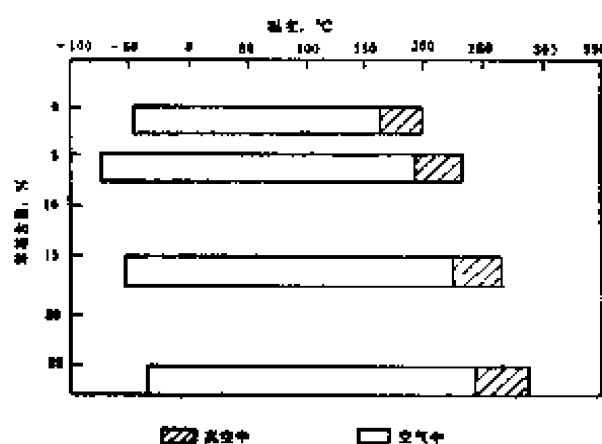


图Ⅳ—1 甲基硅油挥发度与粘度的关系

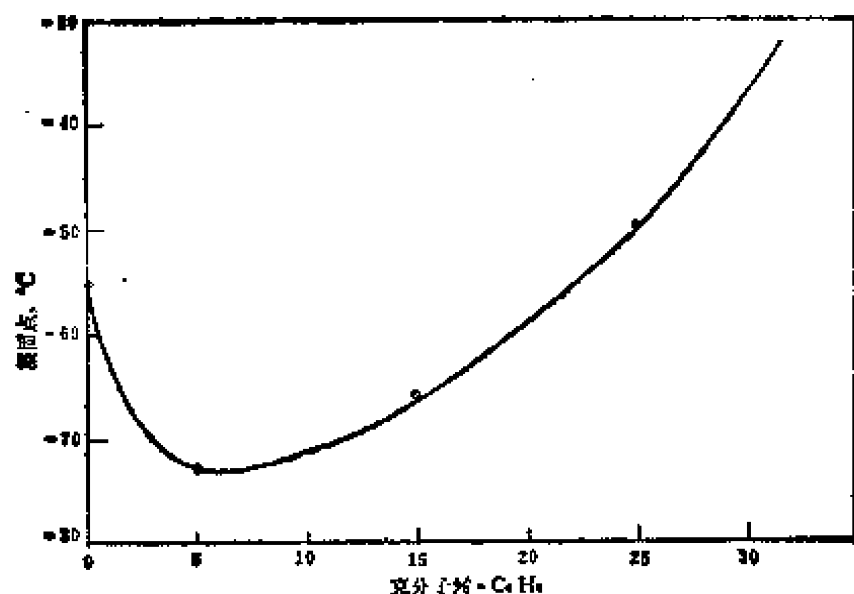
三 凝固点 (倾点)

二甲基硅油的凝固点 (或倾点) 随着粘度的增大而提高。假若以少量的苯基取代甲基, 则凝固点有所降低, 这是因为使聚合物分子成为不对称性的缘故。苯基含量在5%左

右时，可得到最低的凝固点。这从图Ⅳ—2和图Ⅳ—3可以看出。若苯基含量提高到中等或较高的程度，则凝固点上升，这是由于使硅氧烷聚合物具有了较大的有机性及芳香性的缘故。另一方面，若部分或全部二甲基用甲基乙基代替的话，也会使凝固点降低，这同样是由于分子结构的不对称性。引入少量的支链，可以使二甲基硅油有很低的凝固点，也是不对称结构引起的。



图Ⅳ—2 甲基苯基硅油中苯基含量对硅油高低温性能的影响



图Ⅳ—3 苯基含量对硅油低温性的影响

四 比重、压缩性、热膨胀性

硅油的比重一般随着分子量或粘度的增加而增大，最后趋近于一个常数值。由表Ⅳ—1可以看出，二甲基硅油比重随粘度增加的情况，粘度（25°C）大于350厘沲以后趋于常数值0.973。用苯基取代甲基会使比重增大，同样，有机基团的卤化也会使比重提高，卤化了的硅油如果要保持它们的其它良好性能的话，则比重最大的范围可能只在1.2—1.4是合适的。

硅油由于Si—O链的易挠曲性而具有较高的压缩性。并且，在加压下粘度也发生变化。表Ⅳ—6列出了在加压下一些油类的粘度和体积改变的情况。在二甲基硅油中，只有0.65厘沲的硅油在加压下凝成固体，而其余所列的硅油在试验所用的压力范围内仍保持液态，比较起来，碳氢化合物的压缩性要低些，在较低的压力下就会凝结成固体。中苯基含量的硅油的压缩性较二甲基硅油的要低些，如DC—550在 $40,000\text{ kg/cm}^2$ 时压缩性为28.8%。

二甲基硅油的热膨胀比水大，与轻质矿物油处在同样的数量级。随着聚合度和粘度的增加，热膨胀减少，到100厘沲以上趋于恒定值，这从表Ⅳ—1中即可看出。高苯基取代的硅油热膨胀稍低于二甲基和低苯基硅油。

表 VI—6 25°C 下一些液体的压缩性^a

液体 类型	二甲				基		硅		油		25% 苯基 甲基 硅油	轻质 氟油	碳		氢		化		合 物
													C ₇ H ₁₆	C ₈ H ₁₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₆ H ₃₄		
粘 度 cs/25°C	0.65	1.0	2.0	12.8	100	350	1000	12,500	112	—	0.57	0.73	1.18	1.82	4.01				
固化压力 kg/cm ²	40	10	—	—	—	—	—	—	—	4400	11,450	5510	3030	1700	420				
压 力 kg/cm ²																			
500	6.3	5.4	4.8	4.5	4.5	4.5	4.6	4.5	4.5	3.0	7.0	5.0	4.4	4.0	3.5				—
1,000	10.0		8.2	7.3				7.3	5.1	10.7									
1,500	12.6		10.7	9.5				9.3	6.8	13.2									
2,000	14.6	13.4	12.7	11.3	11.3		11.2	11.0	8.1	15.2									
2,500	16.3	15.1	14.3	12.9	12.7	12.8	12.7	12.5	9.3	16.8	14.3	13.3	12.3						
4,000	18.8		16.3	16.2		17.2													
5,000			20.1	18.1			17.7	14.0	24.7										
10,000	26.3		23.7	23.5	23.2														
20,000	31.7	31.5	29.1	28.6	28.9	28.2	28.1	23.0	11.3										
4,0000	36.6	36.9	34.3	34.0	35.2	33.5	33.5	28.8	33.5										

a. 压缩性 = $\frac{\text{体积(大气压下)} - \text{体积(加压下)}}{\text{体积(大气压下)}} \times 100$

五 克分子折射度

有机硅化合物的克分子折射度可以由键折射度的加和性相当准确地计算出来。

$$\text{克分子折射度 } M_r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

式中 n 为折光率, d 为密度, M 为分子量, r 称为比折射度:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

表 IV—7 键折射度

键	折 射 度	键	折 射 度
C—H	1.676	Si—Si	5.89
C—C	1.296	Si—H	3.17
C—O(烷)	1.51	Si—F	1.7
O—H(醇)	1.66	Si—Cl	7.11
C—F	1.41	Si—Br	10.08
C—Cl	6.47	Si—N	2.16
Si—C(烷基)	2.52	Si—S	6.14
Si—C(芳基)	2.93	Si—CH ₃	7.542
Si—O	1.80	Si—C ₆ H ₅	27.44
C=C	4.15	Si—CH ₂ Cl	12.41
N—H	1.76	Si—CH ₂ OH	9.12

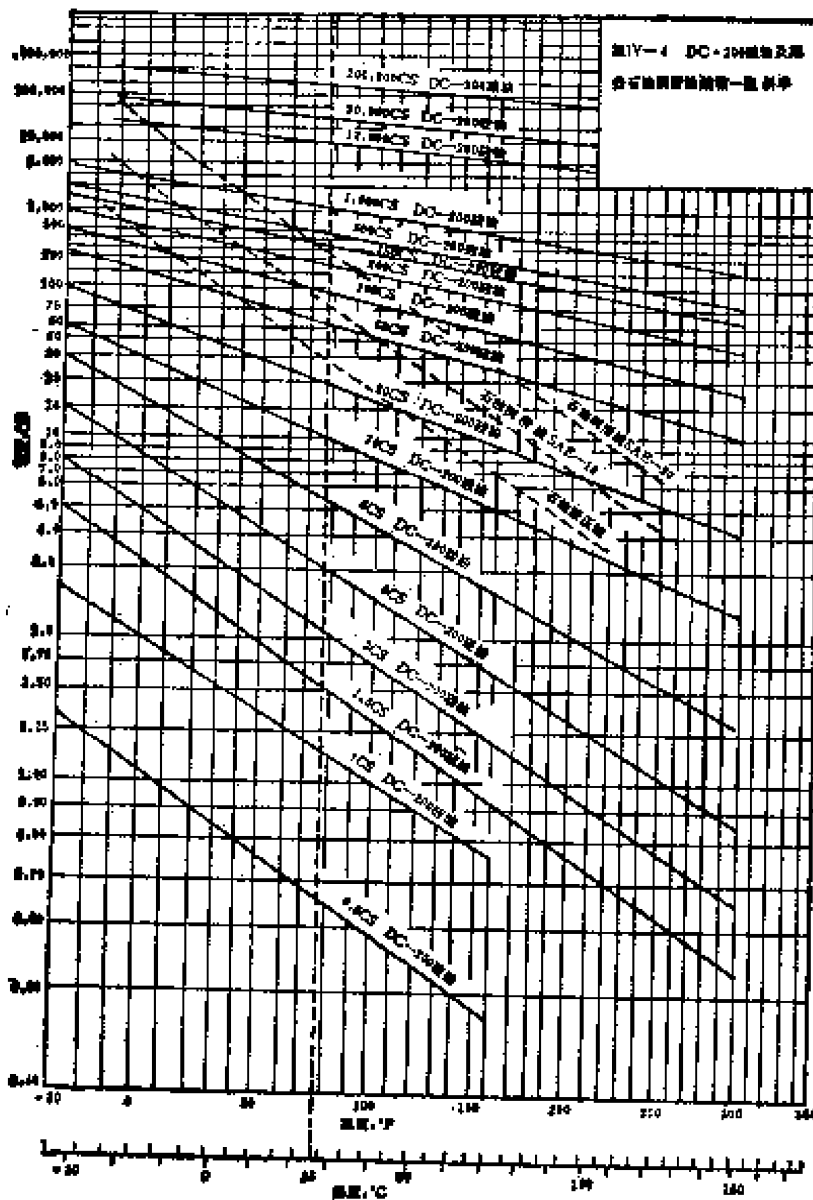
例如MDM含有 8 个 Si—CH₃ 键, 4 个 Si—O 键:

$$8 \times 7.542 + 4 \times 1.80 = 67.54$$

实测折光率 = 1.3848, 密度 = 0.8200, 计算出 $r = 0.2856$,
 $M_r = 67.56$

六 粘度特性

硅油是各种液体润滑剂中具有最好的粘温特性的一类油。如图IV—4中所表明的那样，二甲基硅油(如DC—200)

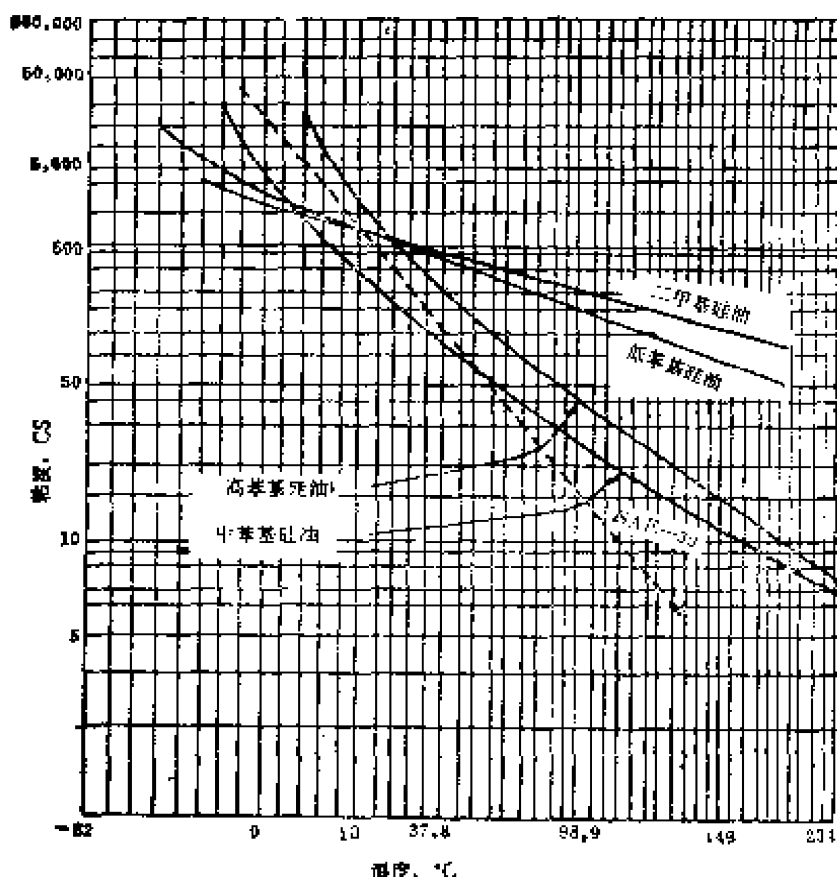


的粘温曲线的斜率最小。为了比较起见，图上还作出了石油液压油，汽油机润滑油 S A E—10 及 S A E—30 的粘温曲线。可以看出，虽然这两种汽油机润滑油的粘度指数 (V.I.) 大于 100，但是在温度从 25°C 到 125°C 之间，石油的粘度增加了 1060 倍，而二甲基硅油只增

加17倍。硅油之所以具有这样良好的性能，是由于硅——氧

键的挠曲性所致。当用其它的有机基团取代甲基以后，由于硅氧烷聚合物的挠曲性降低，粘——温曲线的斜率增大。曲线斜率增大的程度是不相同的，基本上有如下次序：

- (1) 二甲基硅油，甲基氢硅油
 - (2) 乙基甲基硅油
 - (3) 低苯基甲基硅油
 - (4) 中苯基甲基硅油（即含苯基甲基或二苯基甲基封头基团的硅油），三氟丙基甲基硅油
 - (5) 高苯基甲基硅油，硅氧烷——二醇共聚物。
- 这一性质参看图Ⅳ—5。但即使是高苯基硅油的粘温特



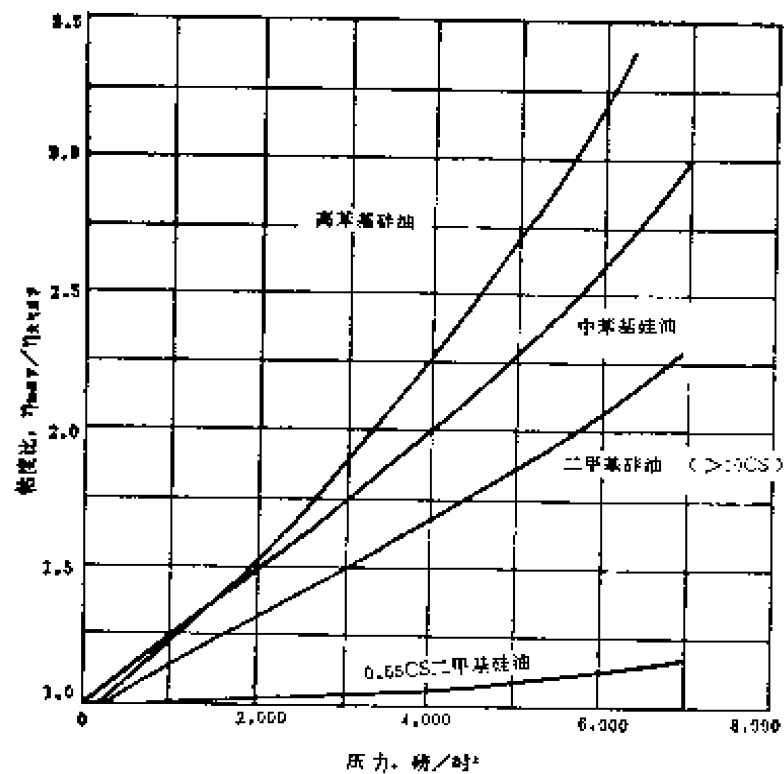
图Ⅳ—5 典型硅油的粘温关系

性也较许多有机油类要好。

硅油的粘度在压力升高时显著增大，如一大气压下粘度为100厘沲的二甲基硅油，压力对其粘度的影响如下所示：

压力, Kg/cm ²	1	2,000	4,000	5,000
粘度, CS	100	1,120	17,600	74,000

一般说来，压力对硅油粘度的影响有如图Ⅳ—6所示的情况。在图Ⅳ—7中表示了压力对一些油类98.9°C下的粘度的效应。



图Ⅳ—6 压力对硅油粘度的影响

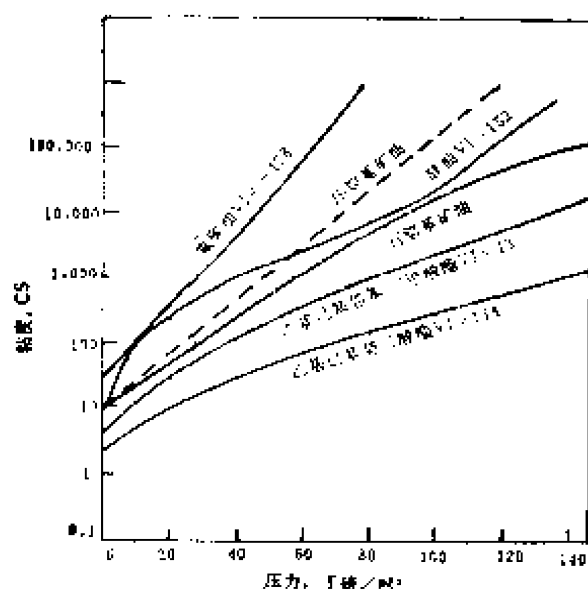


图 IV—7 压力对几种油在98.9°C的粘度的效应

二甲基及低苯基硅油都有系列的标准粘度的商品，如 DC—200 系列的硅油。若想得到处于这些标准粘度的中间值的硅油，可用掺合的方法。对于二甲基及低苯基硅油，曾有人作了个掺合图（图 IV—8），若掺合的两个硅油组分的粘度越相近，则从此图所得结果越准确。

设有两种不同粘度的油按不同比例掺和，在掺和图中横座标表示低粘度油的重量百分数，纵座标表示粘度，实际是 $\lg \lg (v + 0.6)$ ，因为这个函数具有加和性，即与组成有直线关系。左边纵座标代表高粘度油，右边纵座标代表低粘度油（100%）的粘度。图中的斜线表示低粘度组分的百分数与掺和油粘度的关系，例如图中虚线表示含低粘度组分约 32% 时 25°C 粘度约为 300 CS，（0% 时为 500，100% 时为 100 CS）。

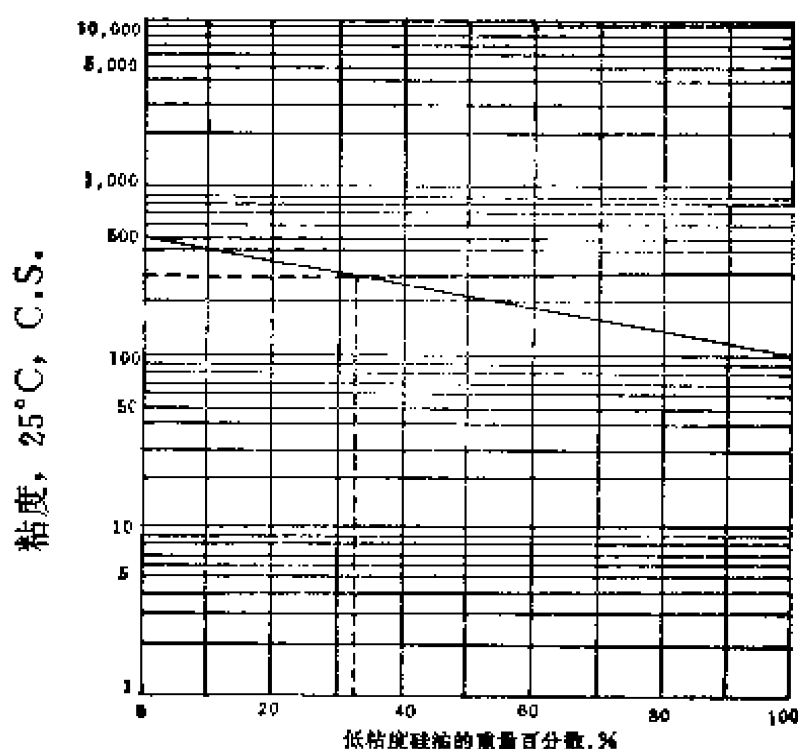


图 IV—8 低粘度硅油的重量百分数硅油的掺合

七 剪 切 特 性

在润滑油的多数应用中，剪切特性是很重要的。图 IV—9 表明了几种粘度的二甲基硅油的这种性能。在室温下粘度小于1,000CS的硅油，在切变率高达10,000秒⁻¹时还表现牛顿流体的行为，即是说在剪切下硅油的表观粘度不随切变率而变。粘度超过1,000CS以后二甲基硅油粘度越大与牛顿流体偏离越大，它们的表观粘度随着切变率的增大而降低。但是，这种降低只是暂时性的，随着剪切力的消除，油又恢复原来的粘度。一种工作性能试验表明了二甲基硅油的剪切

稳定性,即将硅油在一种飞机齿轮泵中循环500小时(105,000循环)后,其粘度只降低2%,而一种用聚合物稠化的矿物油在相同的条件下试验,只在18,000循环以后粘度就降低50%以上。

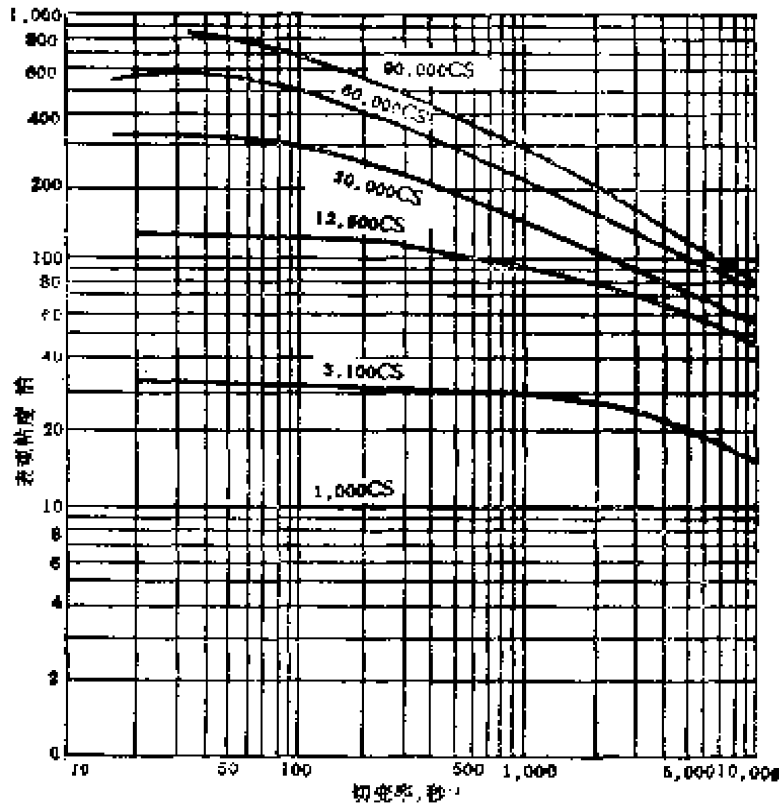
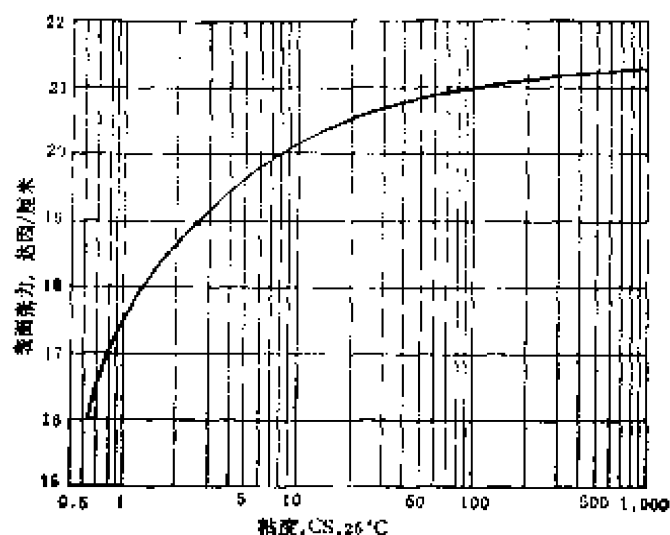


图 IV—9 DC-200硅油的剪切特性

八 表面张力

硅油具有很低的表面张力,如粘度为0.65厘沲(25°C)的二甲基硅油的表面张力是16达因/厘米,随着硅油的粘度增大,表面张力增大,但当油的粘度达到50厘沲(25°C)以上时,表面张力增大到一个常数值21达因/厘米,如图 IV—10 所示。



图Ⅳ—10 硅油DC—200的表面张力

当用苯基或其它烷基取代甲基以后，会使表面张力增大，但仍然低于大部分有机油类的表面张力。如水的表面张力是72达因/厘米，苯为28.9，乙醇为22.3，乙二醇为44.7，矿物油为30~35达因/厘米。

硅油由于表面张力很低，所以容易在金属表面铺展，以致发生“爬行”。

九 消泡性与起泡性

二甲基硅油一般认为是起泡性很低的油，甲基苯基硅油和甲基氯苯基硅油表现不同程度的起泡性。表Ⅳ—8中列出了几种硅油的起泡性能。

硅油抗泡剂是用途很广、效果好的一类抗泡剂，用量一

表 IV—8 硅油的典型起泡性

硅 油	24°C(75°F)		93°C(200°F)	
	起泡值, ml	消泡时 间, 秒	起泡值, ml	消泡时 间, 秒
二甲基硅油	15	20	25	65
低苯基硅油	530	>600	580	>600
中苯基硅油	460	>600	425	245
高苯基硅油	540	>600	450	415
氯苯基硅油	480	>600	300	300

(试验方法: ASTM D892—58T)

一般在百万分之20以下, 对水溶液和非水溶液都有应用。抗泡剂一般应不溶于液体中, 而是很好地分散。如果溶解在溶液中, 则起泡更甚。较常用的抗泡剂是分子量十万上下的二甲基硅油。硅油作为抗泡剂具有许多优点: 消耗量极小, 挥发性低, 抗氧化, 在高温时也能有效地抗泡, 并且, 由于硅油无毒, 还可应用于食品工业中。

十 溶 解 性

各种硅氧烷与有机物质的溶解性差别很大。粘度小于10 CS的二甲基硅氧烷跟大部分有机物质是互溶的。表 IV—9 列出了二甲基硅氧烷对一些通用溶剂的溶解情况。

5 厘沱以上的甲基硅油只能与表中所列能互溶的溶剂栏中的物质混溶, 而 5 厘沱以下的甲基硅油则可以与表中所列

表 IV—9 一些溶剂对二甲基硅氧烷的溶解性能

能互溶的溶剂	部分溶解的溶剂	不溶解的溶剂
乙 酸 戊 酯	丙 酮	环 己 酮
苯	丁 醇	二 聚 乙 二 醇 二 乙 醚
氯 仿	二 氧 六 环 醇	乙 二 醇 二 乙 醚
四 氯 化 碳	乙 醇	乙 二 醇
乙 醚	异 丙 醇	甲 醇
2—乙 基 己 醇	环 烷 基 石 油	水
汽 油	邻 二 氯 苯	氟 碳 化 合 物
己 基 醚		石 蜡 油
环 氯 苯		润 滑 脂
氯 氟 甲 烷		有 机 酸
煤 油		邻 苯 二 甲 酸 二 甲 酯
甲 己 耐 油		凡 士 林 油
重 质 灯 油		植 物 油
粗 汽 油, VMP		
全 氯 乙 烯		
低 分 子 的 醚 类		
石 油 基 滑 油		
芳 香 烃		
二 氯 乙 烷		
二 氯 甲 烷		
甲 基 乙 基 酮		
松 节 油		
斯 陶 达 溶 剂		
三 乙 烯		
二 甲 苯		

的互溶溶剂及部分溶解的溶剂两栏中的物质混溶。

一般地说，苯基取代基或高烷基取代基的硅油在有机物质中的溶解性比粘度相近的二甲基硅油要大，高苯基硅油较低苯基硅油的溶解性要好。含氟烷基硅油对于大多数有机物质及其它硅油是很难互溶的，它只能溶于低分子量的酮内。二甲基硅油与中苯基硅油及高苯基硅油也是相互难溶的。

十一 电 性 质

硅氧烷的三种主要类型：油，橡胶及树脂，全都具有很好的电绝缘性能。并且，它们还具有很好的耐热性，工作温度至少能达 200°C ，这对电器工业来说有着特殊的意义。

二甲基硅油具有良好的电击穿强度，不同粘度的油几乎没有差别。击穿试验用 25.4mm 直径的电极， 2.54mm 间隙，60周/秒， 25°C 下为35—40千伏。一旦发生电弧击穿之后在油中产生电的通路，击穿强度就显著降低，是其缺点。用针状或直径 12.7mm 球状电极， 1.27mm 间隙测定脉冲击穿强度为260千伏，而最好的石油基变压器油只有90千伏。

仔细干燥的二甲基硅油的体积电阻是高的，但并不是特别的高。不同粘度的油体积电阻差别很小。随温度上升电阻微有降低。用500伏直流测出的结果为：

温度， $^{\circ}\text{C}$	25	100	150	200
体积电阻， 欧姆—厘米	5×10^{15}	2×10^{15}	1.5×10^{15}	0.3×10^{15}

未经仔细干燥的一般硅油体积电阻在 10^{12} 欧姆—厘米的数量级。

硅油的介电常数随测定温度不同而稍有变化，在50周至 10^6 周范围内，频率的影响很小，表Ⅳ—10中列出粘度40厘沱的二甲基硅油的测定值。50厘沱以下的二甲基硅油随着链长的增加，室温下的介电常数由2.20稳定地渐增到2.76，粘度在50厘沱以上时介电常数几乎不随粘度变化。

表Ⅳ—10 二甲基硅油的介电常数

频 率 周 / 秒	介 电 常 数			
	25°C	100°C	150°C	200°C
60	2.71	2.47	2.34	2.23
10^3	2.71	2.46	2.33	2.23
10^4	2.71	2.46	2.33	2.23
10^6	2.71	2.46	2.33	2.23

二甲基硅油的功率因数也随温度和交流频率的不同而有变化。表Ⅳ—11中列出粘度40CS的二甲基硅油的数据。

表Ⅳ—11 二甲基硅油的功率因素

频率, 周/秒	功 率 因 数, %			
	25°C	100°C	150°C	200°C
60	0.009	0.009	0.08	0.03
10^3	0.003	0.01	0.02	0.09
10^4	0.003	0.008	0.01	0.04
10^6	0.006	0.008	0.01	0.02
3×10^8	0.006	—	—	—
10^9	0.03	—	—	—
10^{10}	2.0	—	—	—

二甲基硅油的介质损失角正切很低，在 10^3 至 10^7 周/秒频率范围内具有低于 10^{-4} 的值。在动力频率范围内损失正切增加到 1×10^{-4} 至 2×10^{-4} 之间，频率超过 10^7 周/秒时损失正切大为增加。

用二甲基硅油与非常细的二氧化硅（“白炭黑”）为稠化剂作成的硅珩润滑脂介电性质随频率而变化，与硅油相似，但介质损失稍大，其差别取决于稠化剂的本性及纯度。表Ⅳ—13中列出硅珩润滑脂的电性质数据。

表Ⅳ—13 硅珩润滑脂的电性质

介电常数（50— 10^7 周/秒）	2.8
损失角正切（100— 10^6 周/秒）	10^{-3}
体积电阻（欧姆—厘米，25°C）	5×10^{14}
击穿电压（伏/密耳，球体间隙0.01吋）	500

绝缘材料一般是根据其热稳定性分类，并根据机器转动部件的极限温度而专门指定使用某一种牌号。其分类如表Ⅳ—12所示。用有机硅绝缘材料制成的机器不仅能在高温下工作，而且在超负荷的情况下也有较大的可靠性，可以改进设计，比起用普通有机绝缘材料作成的同样大小的机器来，可以提高功率输出。另外，硅氧烷还有高憎水性，这对于在潮湿环境下工作的电机设备具有重要意义。

表 IV—12 电绝缘材料的分类

类别	温度极限, °C	典型的绝缘物
Y	90	棉, 丝, 纸张
A	105	有机树脂和油浸渍过的棉, 丝, 纸
E	120	三聚青酰胺—甲醛模塑物, 环氧及聚酯树脂云母, 玻璃, 有机树脂浸渍过的石棉
B	130	
F	135	云母, 玻璃, 环氧树脂或硅氧烷—醇酸树脂浸渍过的石棉
H	180	硅橡胶, 云母, 玻璃, 用硅树脂或硅橡胶浸渍过的石棉
C	180以上	陶瓷, 云母, 玻璃, 用无机的或特选的硅氧烷树脂

十二 生理性质

从生理学的观点来看, 硅氧烷聚合物是已知的最无活性的化合物中的一种。二甲基硅油实际上对生物是惰性的。曾经用口服的方法证明它们完全无毒。白鼠按每公斤体重20克以下剂量口服硅油, 这样观察28天, 没有产生什么影响。被用来试验的硅油包括甲基及苯基硅油。但六甲基二硅氧烷例外, 它象矿物油一样, 对生物稍有反应。含甲基及苯基的硅树脂也同样没有毒性。用作为抗泡剂使用的硅油(分子量约在100,000以上)来进行试验, 对白鼠观察二年也未发现有毒作用。

但也有工作者报道, 硅油能被吸收, 并产生沉积, 特别是在肝及肾中产生沉积, 但这种沉积未伴有组织学上的改变。

硅油在注射时引起的反应类似于任何一种非刺激性异物所引起的反应。六甲基二硅氧烷又例外，会引起对内脏的刺激。曾经用家兔作试验，得到了同样的结果。其它的非内吸性的试验也证明了这种结果，并且指出，在静脉注射时，血球外面会包上一层薄的油膜，但这并不妨碍血球的功能。另外有的研究者证实在肌肉注射时无害，但静脉注射硅油可能引起死亡。

熟化了的硅树脂，不管注射或移植，除了引起那些典型的非刺激性异物所能引起的反应以外，没有其它什么反应。同样，熟化了的硅橡胶对生物细胞也没有毒性，并且可以移植到活的动物体内，除正常异体的作用外无其它影响。

很多人研究过硅油及硅树脂反复涂在皮肤上的效应，在硅油的情况下，没有什么刺激性，硅树脂一般也无什么反应，只是个别报告说有暂时性发红的现象。硅油滴在眼睛上会引起暂时的轻微刺激，但不会伤害眼睛，这种轻微暂时的刺激作用在用水洗或睡一晚上以后就会消除。

吸入硅油的雾或蒸汽，没有有害作用。仅六甲基二硅氧烷仍属例外，当其浓度达到4%以上时，会引起呼吸障碍。

氟代硅油的毒性也是很低的，只有在温度达 299°C (570°F)以上，由于聚合物分解而可能放出有毒物质时才是有毒的。

虽然硅氧烷完全无毒，但在制备过程中，它们的中间产物却是有危险性的。这个危险性在于盐酸，它是氯硅烷与水接触时所产生的，所以，严格地防止吸入氯硅烷是必要的。

硅氧烷的无毒性导致它们在外科及内科，医药，食品，化粧品等部门得到许多应用。

第五章 使用性能

硅油是无色无味无臭无毒的液体，对于不同用途具有许多优良的使用性能，如优越的粘温性，即粘温系数低或粘度指数高；较高的闪点和燃点；低的挥发性；很小的蒸气压；良好的热稳定性，抗氧化性及化学惰性；良好的介电性；高压缩性，憎水性，抗粘着性及抗泡性等。

在第四章中已经讨论了它们的一些主要物理性能，在本章中，将主要从润滑油及工作液（如液压油、阻尼液等）的角度来讨论它们的一些使用性能，其中包括热稳定性，氧化稳定性，抗辐射性，水解稳定性及润滑性等，硅基润滑脂是以硅油作为基础液的一类润滑脂，故在此对其一般性质也作一简单介绍。

一 热 稳 定 性

硅氧烷最重要的性质之一是经受高温的能力。“耐高温”这个术语使用时常常不太严格，应当明确当我们说一种物质能经受某一温度时的确切含义。这个术语常常表示一些性能试验的结果，而这些试验是多种多样的，从在试管中加热几分钟到实际工作条件下严格试验数千小时，变化很大。事实上，硅氧烷最终使用要求也各不相同，包括很宽的时间—温度范围，因为组件的工作寿命可以从几分钟或几秒钟直到数千小时。因此，随耐受时间的不同可以有一系列工

作温度，有时用工作温度对要求的使用时间的关系图来表示，如图 V—1 表示几种电绝缘材料工作温度与预期使用寿命的关系。假定阿累尼乌斯（Arrhenius）方程式（反应速度的对数与温度的倒数成正比， $\lg v \propto -1/T$ ）适用于工作温度与寿命的关系，用外推法表明，硅氧烷在推荐的工作温度下（如 H 级为 180°C ，A 级为 105°C ，B 级为 130°C ）使用寿命为 10—20 年。阿累尼乌斯关系图为直线通常是正确的，但如果在不同的温度下不止一种分解机理起作用那就不一定了。我们在以后将要看到，硅氧烷（以及大部分常用的塑料）具有不只一种型式的降解机理。

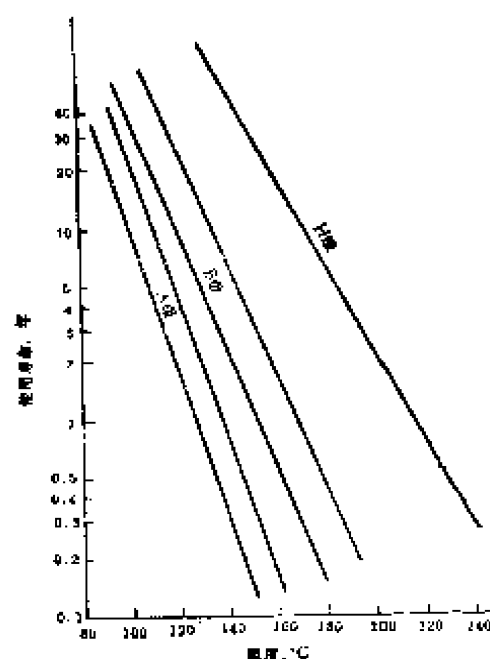


图 V—1 各级电绝缘材料的预期使用寿命

有一个研究用红外光谱测定，对仅只 5 微米厚的硅氧烷与有机树脂膜的物理损失进行了对比。结果表明，在 200°C （ 392°F ）时，保留相同的薄膜厚度，树脂的预期寿命分别为：邻苯二甲酸醇酸树脂为 42 小时，间苯二甲酸醇酸树脂为 2,600 小时，对苯二甲酸醇酸树脂为 4,100 小时，而硅氧烷为 900,000 小时或约 100 年。由此看来，在升高温度时，硅氧烷的有效寿命按通常标准说是很长的。不过实际有效寿命取决于许多因素，包括要求的性质及周围环境的条件，如是否存在氧、降解催化剂及各种别的特殊情况。

事实上，耐高温不仅是热稳定的问题，因为聚合物可以由多种原因而降解。如物理状态——固体或液体，样品的厚或薄，有无填充料等都有影响。一个分子量为500,000的线型聚合物有不到1%的键断裂时，其物理性质就会发生急剧的变化，而一个高度交联的树脂在发生同样量的降解时则物理性质变化并不明显。

降解涉及一系列的因素：(1)键能，(2)氧化稳定性，(3)氧化催化剂或抑制剂，(4)热重排，(5)重排催化剂，(6)水解稳定性。

原则上，一个聚合物不可能比联结原子的化学键更稳定。为了近似地估计各别键达到明显的热分解速度时的温度，可以应用分解速度常数方程式：

$$K = Ae^{-E/RT}$$

式中A是可以估算的，R是气体常数，E是活化能，在这里可将键能值当作活化能值，更精确些，应当用键离解能，T是绝对温度（关于键能请参看第一章）。

吉尔曼（Gilman）给出了某些重要的化学键的键能，数据列于表V—1中。表中还列举了估算的热分解温度。

表V—1 硅氧烷中各种键的键能及估算分解温度

键	键能, 千卡/克分子	估算分解温度, °C
Si—O(在硅珙中)	106	831
Si—C(在硅珙中)	75	538
C—H(在甲基中)	98	685
C—C	85	

必须指出，分解温度与活化能的关系是指数关系，所以键能只差几千卡/克分子，对分解速度就有很大影响。

所有的硅珩润滑剂都含有上述的化学键，根据上述方程式就可估算出含Si—C键的聚合物在538°C(1000°F)就有明显的热分解速度(分解速度常数每秒 $10^{-6.4}$ 克分子)。看来这就是硅氧烷聚合物热稳定的上限温度。在这个温度范围内，硅氧烷聚合物由于分子结构不同可以有种种不同的热稳定性。

某些烃类化合物在真空下在下述温度加热一小时，热分解达到可量度的程度：

烃	分解温度，°C
CH ₄	538
C ₂ H ₆	449
C ₃ H ₈	427
C ₄ H ₁₀	343

看来，硅原子上带有烃基的硅氧烷不会比所带的烃基的热稳定性更好些。曾经对含烃基的硅烷Si(CH₃)₄及Si(C₂H₅)₄进行化学动力学研究，要达到便于测定的分解速度，需要593°C(1100°F)至649°C(1200°F)的温度。

这些事实支持了这样一种推测，即538°C(1000°F)是硅烷热稳定的上限温度。其他的试验数据表明硅氧烷有类似的稳定性。道一康宁公司用环状硅氧烷所作试验，表明Si—C键的断裂在482—538°C(900°F—1000°F)发生。斯卡拉(Scala)发现，带有高苯基/甲基比值的硅氧烷其Si—C键在399°C(750°F)就发生一些断裂。

二甲基硅油的热稳定性的大量试验表明，这些物质在比538°C低得多的温度下就发生热分解。例如，一种二甲基聚

硅氧烷大约在 316°C (600°F) 分解。对热分解产物的检查证明，与理论上相反，硅—氧键的断裂发生在硅—碳键的断裂之前。硅—氧键的断裂也可以叫重排作用。这个重排倾向于生成大小不等的分子，其中包括环三或环四硅氧烷，这些环状物比原来的油有较高的挥发性，因而使降解油具有较高的蒸气压。

硅氧键在低于键能计算值的温度下断裂，是因为它容易受到存在于油中的痕迹量杂质的影响，这些杂质可以是痕迹量的水，催化剂或任何其它的离子型物质，只要有极微量的杂质就会催化高温下的反应，并引起聚合物分子大小的分布发生显著的改变。

曾经应用等张力计来测定硅油润滑剂的蒸气压对温度的关系。将一种纯物质的蒸气压的对数对绝对温度的倒数作图，在初始热分解温度以下得出一条直线，对硅油来说，由于它是聚合物，不一定经常得到一条直线，曲线在分解温度以下即有弯曲。然而，由于硅氧烷聚合物产生的挥发性分解产物的形成，在一定温度下肯定会使曲线的形状有所改变，这个温度可以叫做初始分解温度或重排温度。三甲基硅氧基团封头的二甲基及苯基甲基硅油的典型蒸气压对温度的数据示于图 V—2 中。几种不同商品硅油蒸气压曲线的斜率发生显著改变的温度列于表 V—2 中。

等张力计测出的数据表明，用苯基基团代替甲基可使热稳定性得到一些改善。这些数据已为其它类型热稳定性试验所证实。苯基基团实际上并不是使硅—氧键更加加强，而是聚合物的链长比较短，并且其分解产物的挥发性比从二甲基聚硅氧烷所产生的要低。

表 V—2 硅油的热分解温度

油	商 品 名 称	温 度	
二 甲 基 硅 油	DC—200, SF—96, L—45	°C 316	°F 600
低苯基甲基硅油	DC—510	318	605
低氯苯基硅油	F—60, F—50	318	605
中苯基甲基硅油	DC—550	324	615
高苯基甲基硅油	DC—710	371	700

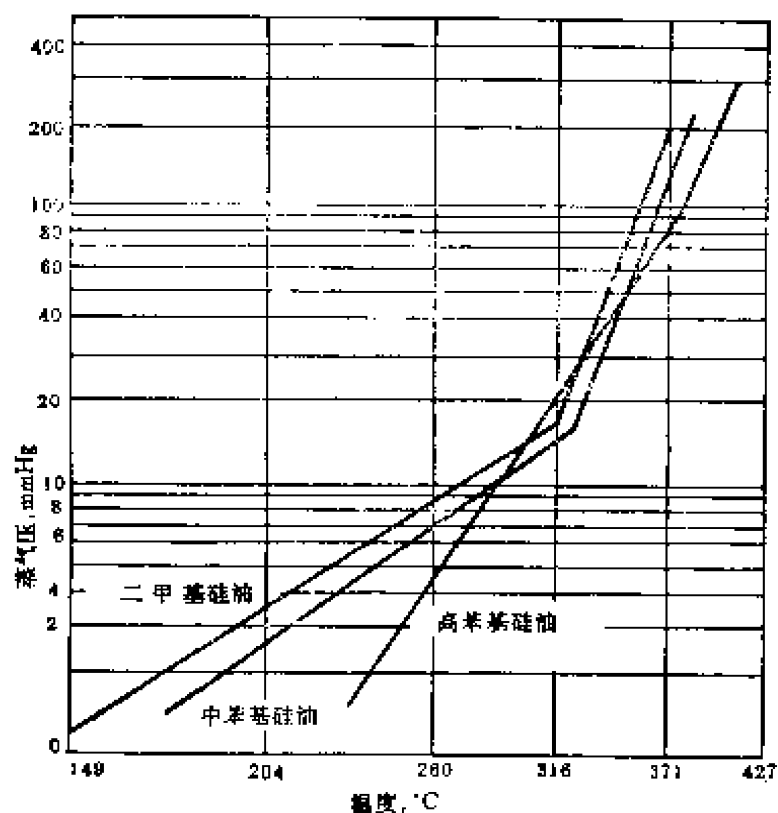
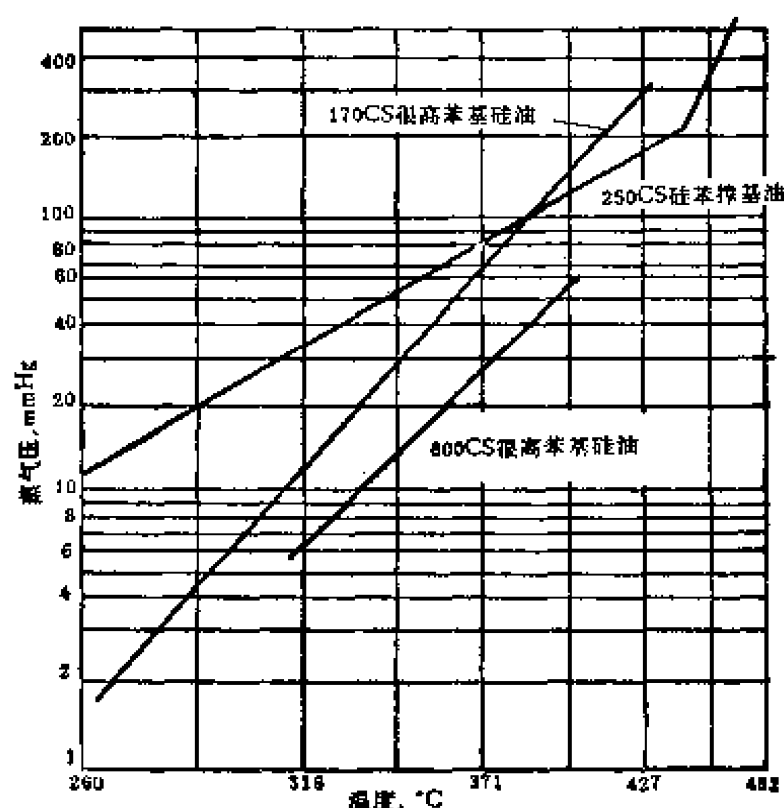


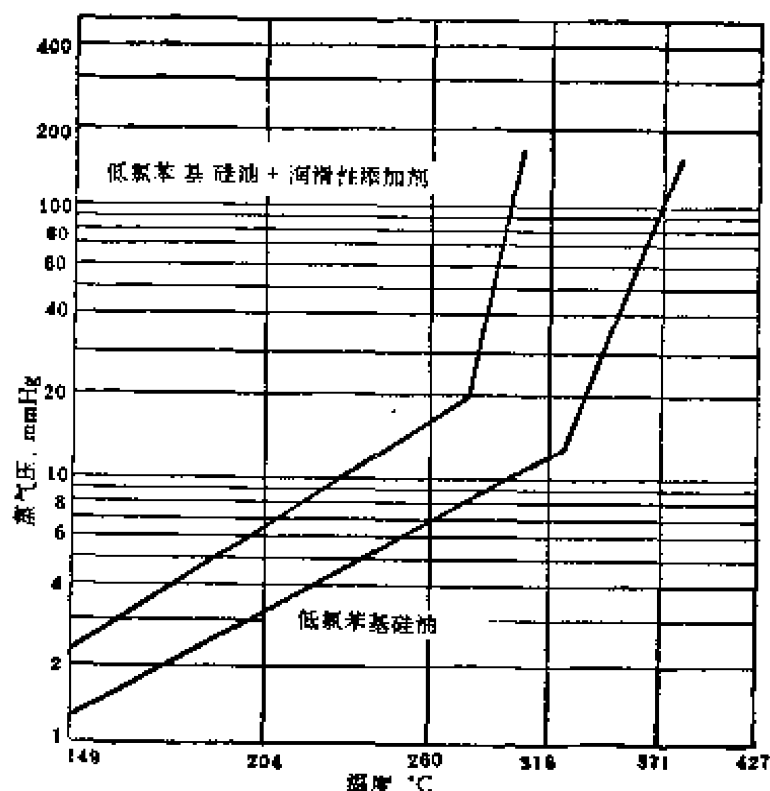
图 V—2 硅油润滑剂的蒸气压与温度的关系
(等张力计数据)

可以有两种途径来使硅氧烷聚合物的热稳定性提高到 370°C (700°F) 以上。一种方法是在链侧和链端引入大量的苯基基团，但保留硅氧烷主链以利于粘温性及氧化稳定性。对于这种高苯基硅油，聚合物链不长就可以达到低的挥发度。第二种方法是在硅氧链中间引入一些硅苯撑结构，其热稳定性达 $427\text{—}454^{\circ}\text{C}$ ($800\text{—}850^{\circ}\text{F}$)。图V—3表示了这两种油的蒸气压—温度数据。硅珩润滑剂的热稳定性可能由于某些添加剂的影响而降低。图V—4描出了一种含有有机锡添加剂以改善润滑性的硅珩润滑剂的蒸气压—温度关系图。由于润滑性添加剂的引入使热稳定性从 318°C (605°F) 降低到 282°C (540°F)。



图V—3 改性硅珩润滑剂的蒸气压与温度的关系（等张力计数据）

不同的硅珩润滑剂的物理性质，在经受高温以后的变化情况见表V—3。从含苯基及烷基的硅油分解出的产物在化学上是跟原来的油相似的，因而，他们没有腐蚀性，但是，油的粘度要降低。另一方面，含卤代苯基及卤代烷基的硅油会析出酸性分解产物，这些酸性产物进一步进攻硅—氧键，而



图V—4 含添加剂硅珩润滑剂的蒸气压
与温度的关系（等张力计数据）

增加分解速度。因而，为了改善润滑性，选择一种具所需的稳定性的含卤素的硅珩润滑剂组成是很重要的。关于卤代苯基硅油，将在后面详细说明。

硅甲撑基（ $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ）及硅乙撑基（ $-\text{Si}-$

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—Si—}$ 结构的硅油，其热稳定性类似于硅氧烷结构。硅氧烷—二元醇嵌段共聚物（ $\text{—Si—O—CH}_2\text{CH}_2\text{—O—Si—}$ ）的热稳定性与聚二醇醚润滑油的热稳定性一样，硅氧烷与另一种润滑剂的物理混合物的热稳定性类似于最小稳定性的那种组分。

表V—3 硅油经受不同温度的物理性质变化

曝露条件	硅油			
	含低氯 苯基油	苯基甲 基油 ϕ /Me \sim 0.2	苯基甲 基油 ϕ /Me \sim 0.75	苯基甲基及 二苯基甲基 油, ϕ /Me \sim 1.3
24小时, 288°C (550°F)				
粘度变化, %	—4.0	—1.0	—	—
99°C (210°F)				
酸值变化	+0.2	0.0	—	—
外观变化	无	无	—	—
8小时, 371°C (700°C)				
粘度变化, %	—16.0	—19.0	—2.5	—
99°C (210°F)				
酸值变化	+2.0	0.0	0.0	—
外观变化	变黑	无	无	—
8小时, 427°C (800°F)				
粘度变化	—	—	+15	+7
酸值变化	—	—	0.0	0.0
外观变化	—	—	无	无

文献中有不少各类润滑油热分解温度的数据，由于条件不完全相同，互相间稍有出入。表V—4列出了几类油品的热稳定性的比较。

表V—4 各种油品的热稳定性^a

油 品					热分解温度，°C
超	精	炼	矿	油	338
合		成		烃	343
双				酯	282
屏		蔽		酯	316
硅		酸		酯	343
硅	珙	二	甲	基	316
		低	苯	基	318
		低	氯苯	基	318
		中	苯	基	324
		高	苯	基	371
聚	二	醇		醚	260—298
氟				碳	316
聚	苯			醚	454

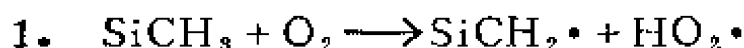
a. 主要采自 Mchugh and Stark, ASLE Trans, 9, 13—22 (1966); Gunderson and Hart, "Synthetic Lubricants", p299 (1962)

二 氧化稳定性

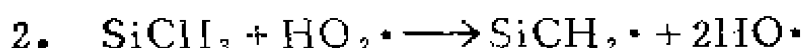
硅珙润滑剂的氧化分解是在高温下由于氧对有机基团的攻击而引起的。事实证明，烷基基团较芳基基团易受进攻，硅上碳链的氧化稳定性由于链长增加而降低，戊基取代的硅

氧烷的氧化稳定性仅较一般有机化合物稍好一点。

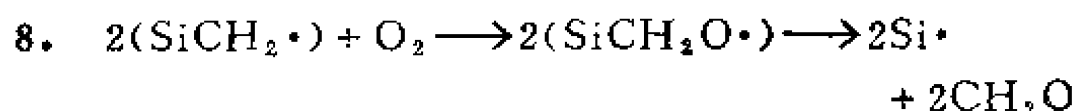
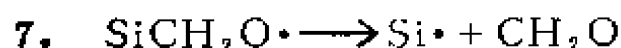
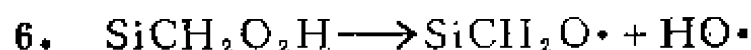
一般硅珩润滑剂含有一定量的甲基，这个甲基基团被氧攻击以后，生成下述的主要产物：甲醛、甲酸、水、二氧化碳、一氧化碳、氢及高度交联的聚合物，在某些情况下，可能生成少量的其他氧化产物，如低分子量的聚合物，苯、苯酚、甲烷及较高分子量的碳氢化合物。关于氧化的机理，一般认为，甲基基团氧化的第一步如下：



已提出一些自由基反应或连锁增长反应的步骤。能生成硅氧自由基 $\text{SiO}\cdot$ 的几个合乎逻辑的反应步骤是：



同样，可以按如下步骤产生硅烷自由基：



甲酸，氢和二氧化碳由甲醛的进一步氧化而生成：

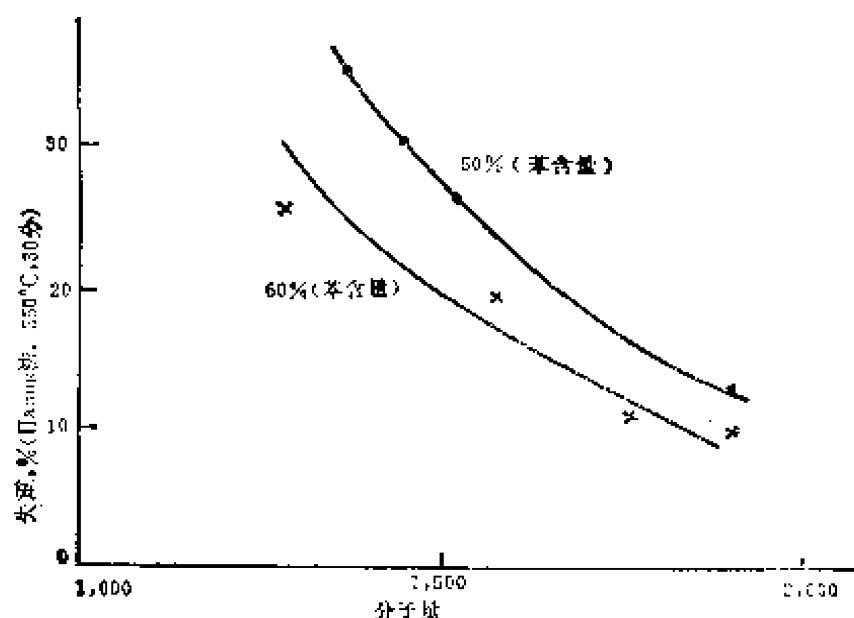


在(4)式中生成的硅氧自由基与在(7)式或(8)式中生成的硅烷自由基相结合就形成分子间交联或分子内的硅氧键。硅氧烷深度氧化的最后残余物是一种高度交联的聚合物凝胶。

二甲基硅氧烷润滑剂的氧化稳定性，在 204°C (400°F)以下时要优于普通有机润滑剂，特别是在产生油泥这方面的

性能要好得多。这类润滑剂在 190°C 时没有被氧化的迹象，在 204°C 时开始缓慢地氧化，在 204°C 以上则有显著的氧化速度，在 288°C 时，24小时就成胶。三氟丙基甲基取代的硅珙润滑剂，其氧化稳定性与二甲基硅珙润滑剂一样。虽然氟取代氢以后提高了烃基的抗氧性，但三氟丙基含有仲氢，这又降低了它的氧化稳定性，最后的结果是三氟丙基基团与甲基基团一样，但较丙基基团的抗氧性要好。当然，氟取代氢以后其抗溶剂性及润滑性都有所改善。这类油在后面也将详细叙述。

在硅珙润滑剂中甲基／苯基比值的增大，使抗氧化性几乎成直线提高（如表V—5中所示）。苯基取代基减少了甲基的数目，而甲基是较易被氧化的，并且，苯基还可能起到自由基清除剂的作用。高苯基／甲基比值的硅珙润滑剂（其聚合链是较短的）在 260°C （ 500°F ）以下具有优良的氧化稳定性，在 $260—316^{\circ}\text{C}$ （ $500—600^{\circ}\text{F}$ ）之间在氧化气氛中可以短期使用。甲基苯基硅珙润滑剂的苯基含量（ ϕ/Me ），分



V—5 苯含量、分子量与薄层氧化失重的关系

子量与氧化失重的关系，曾经得到有如图V—5的关系⁽¹⁾。

有人认为，末端的甲基较主链上的甲基要容易受氧的攻击，一些实际氧化试验结果并没有支持这一看法，用来进行氧化试验的油有相等的总苯基含量，但苯基有的在链侧，有的在链端。

稳定的氯—或溴—代苯基基团取代后所成的硅油，其氧化稳定性与甲基苯基硅油相同，但到一定高温时，碳—卤键断裂而生成腐蚀性的产物。

在硅原子之间以苯基基团取代，如硅苯撑基油（ $\text{—Si—} \rightleftharpoons \text{—Si—}$ ）的氧化稳定性与苯基在主链的侧面的硅油的氧化稳定性是一样的。硅苯撑结构的不利点在于所取代的是稳定的硅氧键，并且比苯基在侧面时留下了较多的甲基。

硅甲撑（ $\text{—Si—CH}_2\text{—Si—}$ ），硅乙撑（ $\text{—Si—CH}_2\text{CH}_2\text{—Si—}$ ），及硅氧烷—二元醇共聚物（ $\text{—Si—O—CH}_2\text{CH}_2\text{—O—Si—}$ ）结构的油的抗氧性较二甲基硅油为低，这些油比较接近于有机润滑剂的氧化稳定性。

一般说来，硅氧烷与酯类以物理方法混合所得的润滑油的抗氧性比每种单个组分的抗氧性要差。这可能是由于酯类优先被氧化，产生大量有害氧化产物的缘故。但有例外，如硅氧烷——三羟甲基丙烷酯组成的混合物油比单独的脂的抗氧性要好。

由于硅油润滑剂在氧化后的最终产物是一种高粘度油或凝胶，所以通常用成胶时间来比较各种硅油的抗氧化性。表V—5列出一些不同结构的硅油在各种温度下的成胶时间。

（1）于永忠，《硅油的热氧化安定性问题》，第一次全国摩擦磨损与润滑研究工作报告会论文集，P202—211，中国工业出版社（1964）

虽然硅珩润滑剂有较低的氧化速度的特性，但对于特定的硅氢烷来说，温度已高到有相当的氧化速度之后，它们对氧的耐受性并不好。吸收同样量的氧之后，硅珩润滑剂的粘度增加比起普通有机润滑剂为大。另外，高粘度二甲基硅油比低粘度二甲基硅油的成胶时间要短。如：

粘度，厘沲	200°C下成胶时间，小时
50	270
1000	170

表V—5 硅油在各种温下的成胶时间

油 品	200°C, 小时 ^a	250°C, 小时 ^a	288°C, 小时 ^a	388°C, 小时 ^a
二甲基硅油	270	24	<24	<¼
苯基甲基或低 氯苯基硅油 φ/Me~0.05	2000	150~200	50~60	<¼
苯基甲基或二 苯基甲基硅油 φ/Me~0.20		800~1,600	120	¼
苯基甲基硅油 φ/Me~0.75		2,000~ 3,000	350	¾
苯基甲基或二 苯基甲基硅油 φ/Me~1.3		>3,000	500~600	

a. 加热40g样品，在150me的烧杯中，空气循环于烘箱中。

b. 加热1g样品，在6cm直径的铝盘中，空气循环于烘箱中。

高粘度硅油的耐热性差及短的成胶寿命与前面所述的氧化交联机理有关。

作为润滑剂的氧化稳定性的指标，除了成胶寿命以外，

也应当进行各种氧化—腐蚀试验。表V—6列出了几种硅油

表V—6 氧化对硅油的物理性质的影响

油 品	试验条件	油的外观	粘度变化 %98.9°C	酸值变化
低氯苯基硅油	72小时 204°C5升 空气/小时	无 变 化	+5.0	0.0
卤代苯基硅油 +有机锡润滑 性添加剂	同 上	有些变色 但无油泥	+25	+0.5
苯基甲基或二 苯基甲基硅油 $\phi/\text{Me}\sim 0.20$	同 上	无 变 化	0.0	0.0
低氯苯基硅油	72小时 260°C5升 空气/小时	有些变色 但无油泥	+50	+0.2
苯基甲基或二 苯基甲基硅油 $\phi/\text{Me}\sim 0.2$	同 上	稍有变色 无 油 泥	+25	0.0

在204°C和260°C进行这种试验后的性质变化。

可以将抗氧添加剂加到硅珩润滑剂中来延长其高温寿命。许多普通类型的抗氧剂由于其实际效果，溶解性及稳定性差而受到限制。某些有机铁化合物，如有机铁盐及二茂铁衍生物，被认为是对硅油的最有效的抗氧剂，但铁化合物在高温下是不稳定的，它们必须以特殊工艺方法引入润滑油中，才能达到最大的效率而又不生成油泥。对中苯基甲基硅油加了抗氧剂及未加抗氧剂在288°C和371°C的成胶时间比较如下：

	温度*	成胶时间, 小时
未加抗氧剂	288°C	120
加抗氧剂	288°C	1010
未加抗氧剂	371°C	1/4
加抗氧剂	371°C	40

a. 288°C 试验 40g 油置于一个 150 ml 烧杯中;

371°C 试验 1g 油置于一个 6cm 直径的铝盘中。

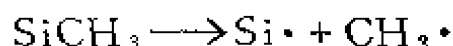
含钨及其他稀土元素的有机化合物, 用特别的加工方法引入硅珩润滑剂中也有很好的抗氧化性。

已经发现其它的添加剂对某些硅珩润滑剂的抗氧化性改善是有希望的。氮杂蒽加 2,2'-二吡啶胺对中苯基硅油是有效的, 而 N,N'-二(2-萘基)-1,1'-二苯胺对于氯苯基硅油是有效的, 在这两种情况下都遇到溶解性的问题。稠环芳烃如 1,2-苯并蒽对氯苯基硅油在 260°C (500°F) 时有抗氧效果。

三 抗 辐 射 性

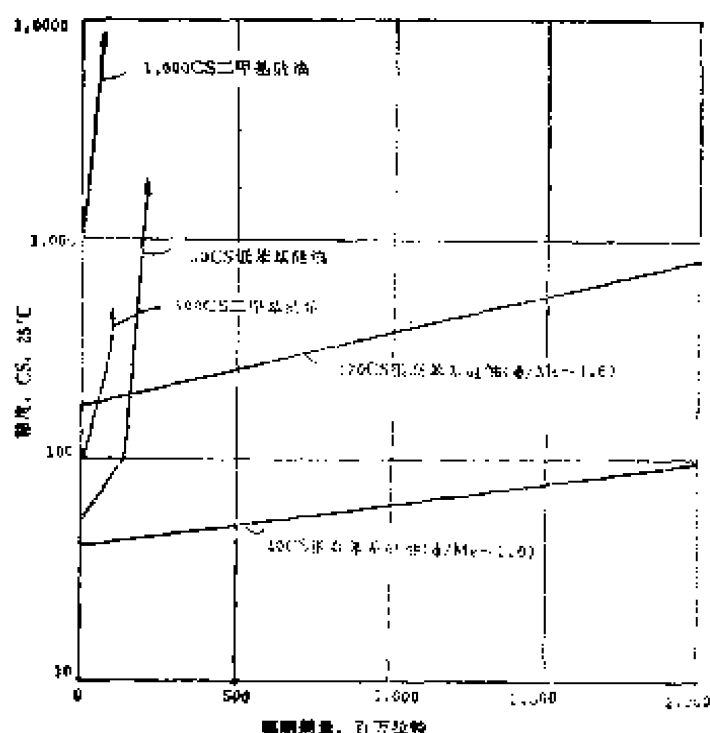
硅氧烷的抗辐射性与其氧化稳定性有密切关系。在甲基较苯基容易受到进攻这一点上, 辐射分解机理与氧化分解机理是一样的。二甲基及苯基甲基硅氧烷的分解产物主要是甲烷, 氢及交联聚合物的残留物, 此外有少量的烷烃及芳烃。在辐照下发生下述反应:





这些自由基互相结合则可以形成硅甲撑基，硅乙撑基及二硅烷键，以及氢、甲烷、和其它的烃类气体。在甲基及苯基硅氧烷中辐射作用不会产生什么酸性产物。

辐射引起的两种重要结果是油的粘度增加及产生气体。对两种甲基硅油及三种苯基甲基硅油在用 Co^{60} 于 25°C (77°F)辐照时的粘度增加情况如图V—6：



图V—6 γ -射线照射对硅油粘度变化的影响
(Co^{60} 源, 0.3百万拉特/小时, 25°C)

一般而言，粘度增加的趋势在达到胶化剂量的67%以前，符合方程式 $\lg(\mu/\mu_0) = \beta D$ ，式中 μ_0 与 μ 分别为辐照前后的粘度， β 是粘度增加系数， D 是辐照剂量百万拉特，表

V—7 中列出了一些 β 值。

二甲基硅氧烷成胶所需的 γ —射线的剂量如图 V—7 。

表 V—7 各种硅油在辐照下的粘增系数 β 值

油	ϕ/Me 比值	粘度 25°C , cs	β
二甲基硅油	0.0	50	0.0079
二甲基硅油	0.0	1000	0.063
低苯基甲基硅油	0.05	50	0.0026
苯基处在末端的 硅油	1.0	40	0.00017
苯基处在末端并 加苯基甲基	1.6	170	0.00035
	1.3	600	0.00045

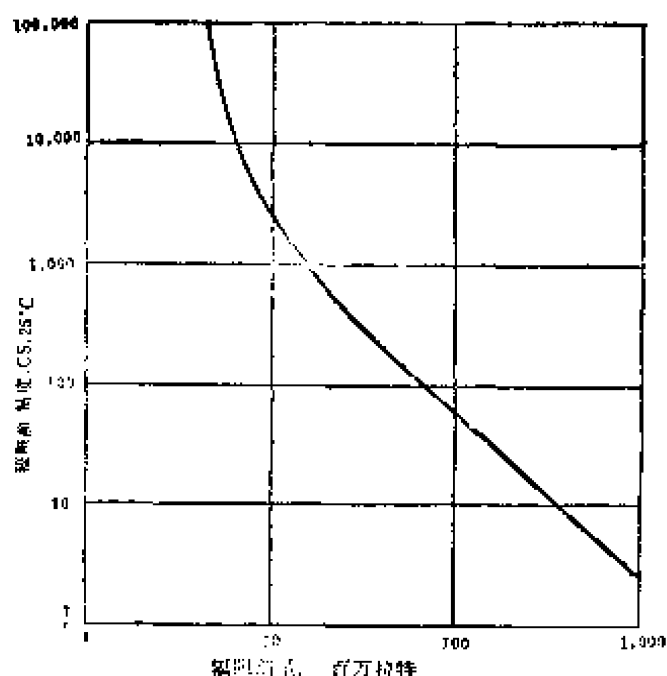


图 V—7 γ —射线使二甲基硅油成胶所需的剂量 (Co^{60} 源, 0.3 百万拉特/小时, 25°C)

在范德格喇夫静电加速器所产生的 2 百万电子伏特的电子照射下于 149°C (300°F) 时，几种硅氧烷的粘度增加情况如图 V—8。

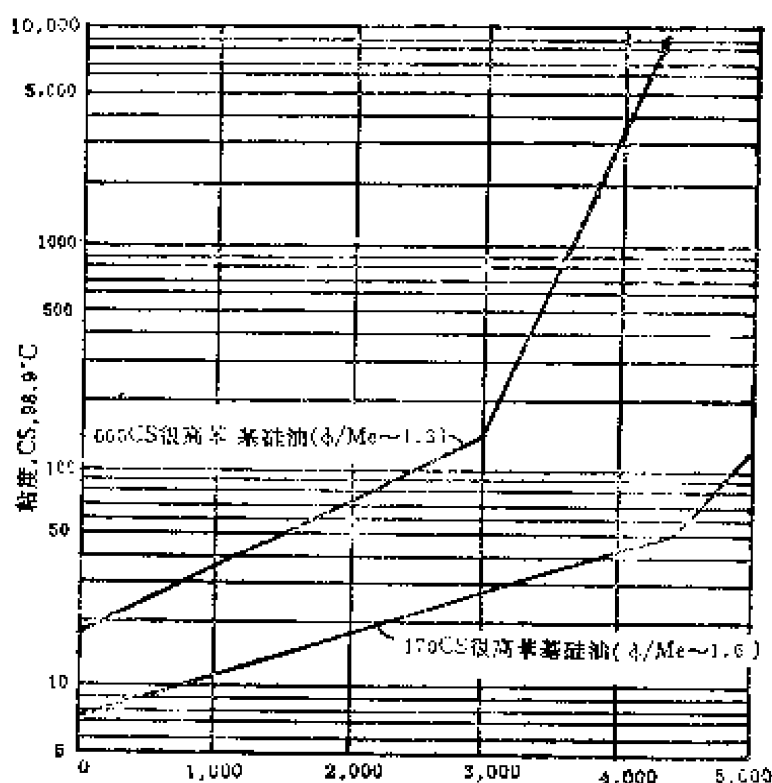
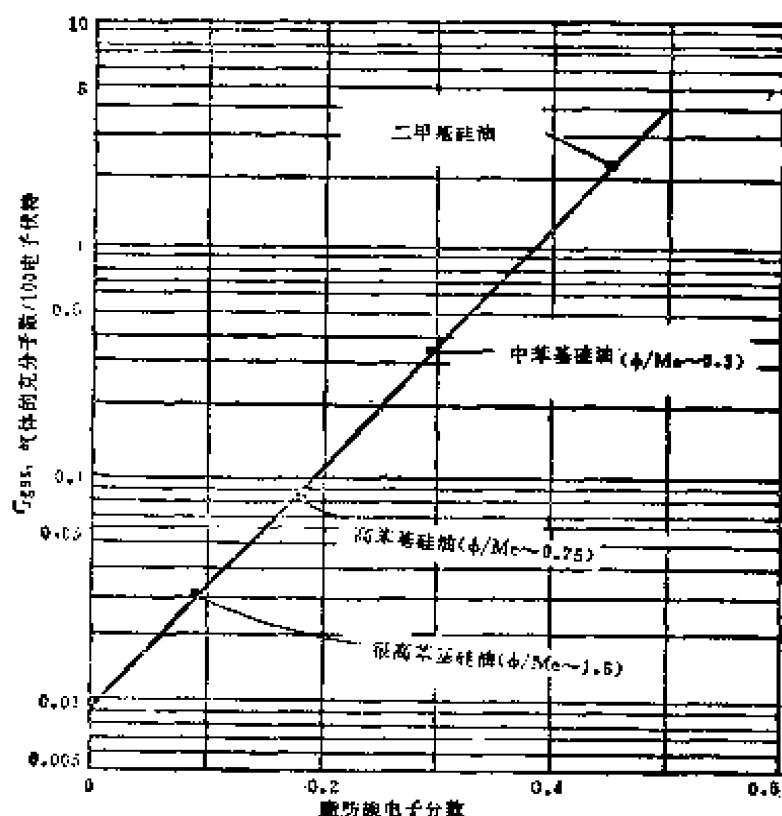


图 V—8 电子照射下粘度的变化 (2 百万电子伏特静电加速器, 149°C)

对于含甲基及苯基的聚硅氧烷，其脂肪族的电子分数与 G 气之间有相互关系。这个关系表示于图 V—9，这个图包括了全部甲基的到高苯基的硅油的脂肪族电子分数值。脂肪族的电子分数是指脂肪族的电子数对分子中总电子数的比值。G 气代表每 100 电子伏特照射所产生的气体克分子数。包括可凝缩的及不凝缩的两种气体在内。

在室温照射苯基甲基硅油所产生的气体总量可以用从图V—9中所得的G_气计算出来。用下面的方程式换算成气体的体积：



图V—9 组成对产生气体的影响

$$V = \frac{(G_{\text{气}})(D)}{43}$$

式中 V = 每克油产生的气体体积毫升数 (760mmHg及 0°C)，D = 辐射剂量百万拉特。

含卤素的硅氧烷较甲基及苯基硅氧烷的辐射稳定性差些。这是由于卤素原子较氢原子有更多的电子。所以，卤化

的有机取代基较易发生能量吸收及断键。

辐射稳定性最好的硅油是高苯基（低G气）低分子量的聚合物。这个断定为前面图V—6，V—8，V—9所证明。要选择一个适用于辐照环境下的硅油必须同时考虑辐射稳定性及其它性能。

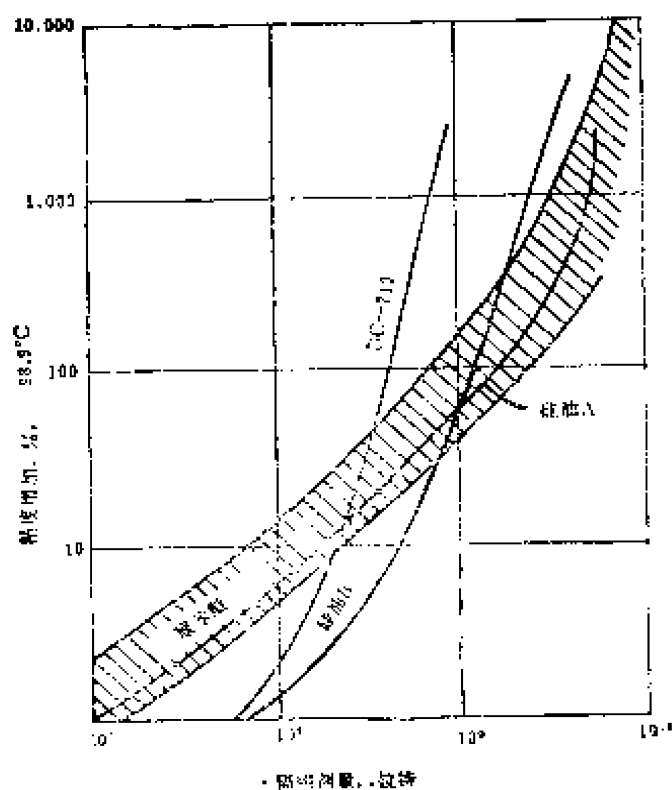
曾有人提出了三种抗辐射硅油：硅油A，硅油B，DC—710，它们都是高苯基甲基硅油，DC—710已作为商品牌号，其性能如表V—7所列。

表V—7 三种硅油的物理常数

性 质	硅油 A	硅油 B	DC—710
粘度，cs, 25°C	167	600	500
比重，25°C	1.096	1.115	1.110
燃点，°F	255	316	302
凝固点，°C	—15	—5	—22
G气	0.031	0.035	0.082
使成胶的辐射剂量，拉特	6.5×10^9	4.5×10^9	9×10^8

图V—10表示辐射下的粘度变化，并与聚苯醚作比较，聚苯醚被认为是好的抗辐射润滑剂。

硅珩润滑脂的辐射稳定性取决于基油的稳定性及所用稠化剂的类型。酞青铜、阴丹士林蓝、N—十八烷基对苯二甲酸酰胺钠盐及芳基脲作为硅珩润滑脂抗辐射稠化剂，比用皂类稠化剂更合适些。一般地说，硅珩润滑脂在低辐射剂量时会变得稀一些，在高剂量时最后变粘稠以致成胶。



图V—10 辐照对硅油粘度的影响

四 水解稳定性

硅氧烷聚合物在一般温度下对水是很稳定的。在高温时，水能够进攻硅氧键，并引起聚合物重排，其方式与前面热稳定性部分所述有些类似。水解产物一般是较低分子量的物质，但不像硅酸酯液体那样生成固体的二氧化硅或硅胶。硅—碳键对水解是稳定的，所以除非条件特别苛刻，就防止了二氧化硅的生成。

粘度在一般润滑油范围（低于600CS）的硅油，在93°C（200°F）没有任何水解现象，在204°C（400°F）时受水的影响也比较小，如表V—8所示。

表V—8 硅油的水解稳定性

油的类型	试验条件	粘度变化 %, 98.9°C	酸值变 化, %	铜的 外观	不溶解 物, %
中苯基油, 80CS	MiL-H-8446, 93°C	无	无	无变化	无
中苯基油, 80CS	5% H ₂ O, 48小 时, 204°C	-2	+0.03	无变化	无
高苯基油, 500CS	5% H ₂ O, 20小 时, 204°C	-5	—	无变化	无

高粘度二甲基及甲基苯基硅油在204°C下水存在时容易受到影响使粘度降低。当这类油用作粘度指数改进剂, 而且所配制的油易在高温下受水的污染时, 水解稳定性是很重要的。表V—9列出几种高粘度硅油有6%的水存在, 在204°C下经48小时后粘度变化的结果。

表V—9 水的存在对硅油粘度的影响

油	粘度变化, %, 98.9°C
二甲基硅油(12,500CS)	-83
二甲基硅油(100,000CS)	-96
低苯基甲基硅油(40,000CS)	-91

五 对结构材料的影响

了解一种润滑剂对用于润滑系统中的弹性体, 塑料, 涂料及金属的作用是很重要的。低粘度(10厘沱以下)二甲基硅油比高粘度硅油对弹性体, 塑料及涂料有较大的溶解作

用。许多弹性体配方，特别是天然橡胶，在一般使用温度范围内用于硅油是合适的。在高温下，硅油有溶解橡胶中增塑剂的倾向，并引起橡胶的收缩及硬化。要防止橡胶的收缩可以在硅氧烷中加入酯类油，使橡胶发生溶胀，或用跟硅氧烷不互溶的橡胶增塑剂。表V—10列出了不同的橡胶浸渍于硅油润滑剂中的体积变化。

表V—10 橡胶浸入硅油润滑剂中的体积变化，%，70°C，168小时

橡 皮	二甲基硅油DC-200, 50 CS	氯苯基硅油 F-60	低苯基甲硅油 DC-510	中苯基甲硅油 DC-550	高苯基甲硅油 DC-710
丁基橡胶	- 5	- 5	- 5	- 4	- 4
氯丁橡胶	- 8	- 9	- 9	- 6	- 2
GRST苯橡胶	- 5	- 4	- 3	+ 3	+ 10
布纳-N	- 7	- 6	- 5	- 6	- 4
天然橡胶	- 2	+ 1	- 1	+ 10	+ 17

有些特种橡胶配方在高温下接触硅油仍能满意地工作。这些橡胶包括氯丁橡胶及含氟弹性体，如凯尔—F (Kel-F，系三氟氯乙烯与偏二氟乙烯共聚物 $-(CF_2-CH_2-CFCl-CH_2)_n-$)，1F4 (原名Poly-FBA，即聚-1,1'-二氢氟代丁基丙烯酸酯， $\left[-CH_2-\underset{\substack{| \\ COOCH_2C_3F_7}}{CH}- \right]_n$) 及维通A (Viton-A，即偏二氟乙烯与全氟丙烯共聚物 $-(CF_2-CH_2-\underset{\substack{| \\ CF_3}}{CF}-CH_2)_n-$)。除了氟硅弹性体

(LS-53) 以外, 硅珙弹性体一般不宜用于硅珙润滑剂中。在高温下, 含氟橡胶与各种硅珙润滑剂的良好适应性示于表 V—11 中。

表 V—11 氟弹性体与硅油的适应性

橡 皮	油	试 验 条 件	体积变 化, %	硬度变 化, %
"PolyFBA"	二甲基(100CS)	204°C, 70小时	- 3.5	+ 3
"PolyFBA"	中苯基甲基	204°C, 70小时	- 1.7	+ 8
LS-53 ^a	二甲基(100CS)及苯基甲基	119°C, 70小时	0	0
LS-53	二甲基(10CS)	119°C, 70小时	+ 2	- 1
LS-53	含卤代苯基硅油 + 润滑性添加剂	119°C, 70小时	+ 2	- 5

a. LS-53 为三氟丙基甲基硅珙弹性体 (Dow Corning)。

塑料, 涂料及树脂, 包括硅珙树脂, 一般地说, 在它们各自的温度范围内不为硅油所影响。只有聚乙烯可能例外, 硅油象许多有机物质一样, 在某些情况下会引起其应力裂纹。假如要聚乙烯在长期与硅油接触时能可靠地工作的话, 就应当首先使应力解除。

在 200°C 以下, 甚至有氧存在时, 硅珙润滑剂对金属是无腐蚀的。曾在室温及 204°C 时研究了氟苯基硅油对铝、铜、青铜、黄铜、铍青铜、蒙乃尔合金、铸铁、钢、不锈钢、铬钼钢、镀铬钢、钒钢、镁、银及钛的影响。铅只在室温进行了研究。结果表明, 这种油在这两种温度下对所有金属都无

表V—12 在氧化情况下硅油对金属的影响

	低 氯 苯 基 硅 油			苯基甲基硅油 (Cl/Me ~0.20)		
温度, °C	260	268	371	260	316	371
时间, 小时	72	24	10	72	24	10
气氛 ^a	空 气	空 气	95%N ₂ 5%O ₂	空 气	95%N ₂ 5%O ₂	空 气
金属重量 变化 (mg/ cm ²)						
及外观						
铜	—	—	—	—	+0.2, S	—
钢	+3.03, s	—	—	+0.05, s	—	—
铝	0.0, NC	0.0, NC	+0.02, SS	0.0, NC	+0.04 NC	+0.02 NC
钛	0.0, NC	0.0, NC	0.0, NC	+0.05 SS	+0.04 NC	+0.02 NC
镁	+0.05 SS	—	—	0.0, NC	—	—
银	+0.05 SS	—	—	-0.05 SS	+0.2 SS	+0.2, S
铜镀 合金	—	+0.6, SC	+0.01, SC	—	—	—
不锈钢	—	0.0, NC	0.0, SS	—	+0.1 NC	0.08 NC
铬钼钢	—	+0.06, s	+0.2, D	—	—	—

a. 流速—5升/小时

符号: NC—无变化, SS—轻度锈蚀, D—发暗,

SC—稍有腐蚀或有复盖物, S—变色。

腐蚀。在室温对铸铁、铬钼钢、钢、钒钢、铜及铅经长期存放后观察到稍有变色。除铅及镀铬钢以外，在 204°C 长期存放以后，对所有上述金属都观察到有变色现象。

除铜和铜合金以外，在 204°C 以上硅珩润滑剂对金属是比较无腐蚀性的。改进润滑性的含氯苯基的硅油在 260°C 对铜可能有轻度的变色和腐蚀。

在 204°C 以上用两种硅油对金属进行氧化腐蚀试验，金属的外观及重量变化列于表V—12中。

只有能在金属表面上形成一层油膜，防止氧和水与金属接触，润滑剂才具有防止腐蚀的性能。为了在腐蚀条件下有防护作用，必须在润滑剂中加入特殊的添加剂。已经有具有防锈性的商品硅珩润滑剂。

对于硅油的稳定性说来，大多数金属是没有有害作用的。只有铅、硒、碲例外，在正常的分解温度或在此温度以上它们起分解催化剂的作用，铜和铝在某些氧化情况下，对油起抑制剂的作用。

六 润 滑 性

硅油及硅珩润滑脂在各种条件下的润滑性已为许多润滑性能试验及大量的应用经验所确定。硅珩用于轻负荷的滚动轴承是一种很好的润滑剂，对设计成主要发生滚动接触的齿轮也是合用的。

但是，当轴承表面发生滑动接触时，硅油的润滑性可能很好，也可能不好，这取决于特定的金属付。实际上，在滚动轴承中也难于完全避免发生滑动摩擦。

齐斯曼（Zisman）及其同事们找到了81种轴承金属付，在滑动负荷小于40磅/时²时，二甲基硅油对这些金属付是良好的润滑剂。在某些情况下甚至比一种高粘度指数的未加添加剂的石油润滑油还要好。我们用表 V—13 汇总了他们的工作结果。

图 V—13 用二甲基硅油润滑不同金属付的评定结果

滑板 滑子	铜	黄铜	巴氏合金	铝	不锈钢	镁	锌	镉	镍	铬	银	锡
铜	+	+	+	+	?	+	+	+	+	+	+	+
黄铜	-	+	-	+	-	?	+	+	+	+	?	+
青铜	+	-	+	+	-	-	+	+	+	+	+	-
巴氏合金	-	+	-	?	-	-	+	+	-	+	+	-
铝	+	+	-	-	?	+	+	-	-	+	?	?
冷轧钢	-	-	-	?	?	-	-	+	+	-	-	-
镁	?	?	?	?	-	?	-	+	+	+	-	+
锌	-	+	-	+	-	-	+	+	+	-	-	+
镉	+	+	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+
镍	?	-	?	+	?	-	?	?	-	-	+	+
铬	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
银	+	+	+	+	+	-	+	-	+	+	-	+
锡	+	-	+	+	+	-	-	-	+	+	?	+

符号“+”代表“良好”，“-”代表“不好”，“?”表示“有疑问”。

齐斯曼认为在上述试验中二甲基硅氧烷的最突出的缺陷是钢对钢的滑动摩擦时没有足够的润滑性。在他们的工作中所得到的定性评价与别的使用试验的结果在一定程度上是相

符合的。某些齿轮泵或活塞泵，当存在两种含铁的金属的滑动接触时，用硅珩得不到好的润滑。但当齿轮表面之一换成非铁金属如青铜时，则泵就能用硅珩满意地润滑了。在用单向负荷的轴颈轴承进行研究时，齐斯曼发现，铜—铝、青铜、锡基巴氏合金、铸铁、黄铜、铝(17S)、铜等的轴承与镀铬钢的轴颈相配合时，能够用硅油适当地润滑。

居礼和霍美尔(Currie与Hommel)用一个实验室润滑试验机评价了硅珩的边界润滑特性。他们的工作包括了各种轴承材料付，负荷比齐斯曼进行试验的要高。表V—14是他们工作的结果。所有评定为“良好”的，除另加注明者以外都达到了压力4000磅/吋²的负荷。一般地说，硅油对钢—钢

表V—14 硅油作为润滑剂在各种轴承表面上的评价结果

轴 承 表 面		法列克斯(Falex)润滑试验机	
V—形块	轴	DC—200	DC—710
钢	钢	差	差
钢	镀锌钢	良 好	良 好
钢	镀铬钢	良好 ^a (达2400磅/吋 ²)	良好 ^a (达3200磅/吋 ²)
钢	镀铬钢	良 好	良 好
钢	青铜	良 好	平 常
石墨	钢	差	差
尼龙	钢	良 好	—
尼龙	青铜	良 好	—
钢	铝	差	—
钢	巴氏合金	良 好	差

a. 在标明的压力以上，由于镀铬层被磨掉，发生了较大的磨损。

以外的大多数金属付都有满意的润滑性。苯基油对钢—钢、钢—铬及钢—锌付比二甲基硅油的润滑性要好，但对钢—青铜及钢—巴氏合金付给出了恰好相反的结果。

从早期的工作就已经看出，硅珩作为润滑剂应用，由于它们对于最普通的轴承金属付—钢对钢的润滑性差而受到限制。但是，硅油具有其它许多良好的润滑剂特性，因此为了克服这个缺点而进行了许多研究。

一种改善二甲基硅油对黑色金属在滑动接触时的负荷承载能力的方法是在轴承表面沉积一层聚硅氧烷薄膜。这种薄膜或者是在二甲基硅氧烷存在下加热轴承部件，或者是慢慢地仔细地用硅油将轴承表面跑合之后即可形成。由于聚合物薄膜的沉积硅油的摩擦性能及负荷承载性能都有所改善。有证据表明，沉积的聚合物薄膜起一种低剪切强度固体的作用，并且能由硅油不断地进行更新。这一早期工作表明，聚合的硅氧烷薄膜使硅油在钢对钢的润滑性方面有所改善，而且比轴承表面之一是青铜时的效果还好得多。又有人发现，高苯基硅油有抵抗形成薄膜的倾向，因此，润滑性不如二甲基硅氧烷。

为了改善硅油的钢对钢的润滑性，另一种途径是加入能混溶于硅油的润滑性添加剂。虽然这种途径受到大多数物质在硅油中的溶解性差的限制，但也找到一些有效的添加剂。例如，加入5%的三氟氯乙烯聚合物使二甲基硅油有所改善，混合30%的双酯也改善了苯基甲基硅油的润滑性。看来，掺合“屏蔽”酯也可以得到良好的性能。用这些添加剂对硅油润滑性改善的程度列于表V—15中。由于这些混合物只是各组分性质的折衷，在改善硅油的润滑性的同时对硅油的其它

表 V—15 硅油的润滑性全部试验是在四球磨损试验机上用52—100钢球进行

油 的 类 型	试 验 条 件	磨痕直径 mm
二 甲 基 硅 油	24°C, 1小时, 1200转/分, 40kg	1.11
二 甲 基 硅 油	204°C, 2小时, 1200转/分, 10kg	0.91
二甲基硅油 + 5% 氟碳	24°C, 1小时, 1200转/分, 40kg	0.73
低 苯 基 硅 油	75°C, 2小时, 1200转/分, 10kg	0.93
低苯基硅油 + 30% 双酯	75°C, 2小时, 1200转/分, 10kg	0.43
低苯基甲基硅油	24°C, 2小时, 1200转/分, 10kg	0.93
低氯苯基硅油	24°C, 2小时, 1200转/分, 10kg	0.46
低氯苯基硅油	204°C, 2小时, 1200转/分, 10kg	0.65
三氟丙基甲基硅油	204°C, 2小时, 1200转/分, 10kg	0.54
三氟丙基甲基—二甲基共聚物	204°C, 2小时, 1200转/分, 10kg	0.78
二甲基硅氧烷—二元醇共聚物	75°C, 2小时, 1200转/分, 40kg	0.68

性能有所影响。

硅氧烷链上引入含卤素的有机基团也可以改善硅珩聚合物对黑色金属在滑动接触时的润滑性。卤代苯基可以改善润滑性并保留硅氧烷原有的稳定性, 卤素的类型及在苯基上取代的程度可以适当选择, 使得在204°C的本体温度下卤素是稳定的, 而在边界润滑情况下仍然有足够的活性以形成低剪切强度的薄膜。少量的氯代苯基取代物能改善抗磨性, 大量的氯代苯基取代物则赋予油以极压性能。低氯苯基硅油与低苯基硅油的润滑性比较列于表 V—15中。可以看出虽然低氯苯

基硅油对黑色金属比一般的硅油有较好的润滑性，但它们仍然不及调配好了的石油润滑剂在正常工作温度、高负荷、滑动接触时的润滑性好。

用三氟丙基甲基取代二甲基的硅氧烷聚合物，对润滑性有类似于卤代苯基取代物的作用。全三氟丙基甲基硅油比低氯苯基硅油有较好的润滑性，这从表 V—15 中可以看出，但一些物理性质却较差。因此，为了获得较好的物理性质，制得了一种三氟丙基甲基与二甲基的共聚物，这类油的润滑性介于二甲基硅油与三氟丙基甲基硅油之间。

将有机基团引入硅氧烷聚合物的主链当中，对润滑性也有有益的影响。硅氧烷——二元醇共聚物就是这类油的例子。其润滑性也从表 V—15 中可以看出。这种结构的变更虽然对润滑性有所改善，但损失了硅氧链的稳定性。

改善硅氧烷在钢对钢的滑动摩擦中的润滑性，另一发展是在卤代苯基硅油中加入润滑性添加剂。这些添加剂是一种有机锡化合物，并且是已跟二甲基硅氧烷共聚了的，能完全溶于基油中。这种合成油的物理性质及润滑性能列于表 V—16 中。它的一些性质基本上与基油相同，只是润滑性得到了改善和热稳定性及氧化稳定性有些损失。不过也有人(1)发现这种有机锡添加剂对钢有腐蚀。四球机试验磨痕直径列于这个表中，这些数值与调配好的矿物油或双酯油在相同或稍低的温度下的值相类似。用维克尔 (Vickers) 叶片式 (V

(1) Klaus, E. and Fenske, M., WADC Tech. Rept. 55—30, Par VI, P263 (June 1958), Lemar, R. L., ASLE Trans., 10, 257 (1967)

表 V—16 改善了润滑性的硅油的典型性质

粘度,CS	
—54°C	2,800
25°C	80
204°C	7.4
酸值	痕迹
倾点,°C	<—70
闪点,°C	277
蒸气压,mmHg	
149°C	5
204°C	12
260°C	46
粘温系数, $t = \frac{\sqrt{93.9^\circ\text{C}}}{\sqrt{37.8^\circ\text{C}}}$	0.62
比重,25°C	1.06
挥发性,48小时,250°C,%	22.0
膨胀系数,CC/CC/°C	0.00091
热稳定性,24小时,288°C	
粘度变化,%98.9°C	—30
酸值变化	+2.0
(四球机润滑性试验,52—100钢球)	
204°C,2小时,1,200转/分	
负荷,kg	磨痕直径,mm
4	0.39
10	0.52
40	0.95

105r型)和活塞式(PE3911型)飞机液压油泵进行的性能试验证实了这种油改善了润滑性。这些试验的结果列于表V—17中,这种油能满意地润滑以上两种油泵。并且,在整个试验期间泵的部件只有微量的磨损,反之,氯苯基硅油则在短得多的时间内由于过度的磨损而失败。

表V—18列出了几种不同类型的润滑油在室温及150°C下试验时的性能数据。

表V—17 液压泵试验数据

	低 氯 苯 基 油	卤代苯基中润滑性 添加剂 ^a
Vickers 叶片式 油泵 (V105r型)		
温度, °C	104	135
压力, 磅/平方吋	600	600
时间, 小时	8	12
叶片磨损速率, 毫 克/小时	1.31	0.058
Vickers 活塞式 飞机液压油泵 (PE3911型)		
温度, °C	37.8	93
速度, 转/分	3650	3650
压力, 周期	3000磅/吋 ² 表压 下3分钟	3000磅/吋 ² 表压 下3分钟
	750磅/吋 ² 表压 下12分钟	750磅/吋 ² 表压 下12分钟
时间, 小时	35	300
万向连杆销的磨损 速率, 毫吋/小时	0.114	0.023

a. 其物理性质已在前表中列出。

表 V—18 各种润滑油的性质

性 质 滑 油	凝 固 点 °C	粘 温 系 数	闪 点 °C	润滑数据(磨痕直径mm ^a)			
				试 验 温 度 °C	钢 / 青 铜 负 荷 10kg	钢 / 钢 负 荷 50kg	不 锈 钢 / 青 铜 ^b 负 荷 2.5kg
石油润滑油 SAE—20	—40	0.90	204	20 150	0.49 1.81	0.50 2.09	1.4
癸二酸二辛酯	—70 ~—60	0.75	232	20 150	0.49 1.48	0.79 1.02	1.5
二甲基硅油	—100 ~—55	0.60	301 ~316	20	2.0	1.91	730
甲基苯基硅油 (苯基25%)	—40	0.79	260	20	2.53	4.18	10
甲基苯基硅油 (苯基40%)	—30	0.83	260	20	2.42	4.13	—
甲基氯苯基 硅油F—50	—75	0.60	282	20 150	0.50 0.64	0.55 1.59	4.0

a. 四球磨损试验机进行试验, 试验条件是600转/分, 1小时。

b. 用不锈钢和青铜齿轮试验, 以1000周后青铜齿轮磨损掉的毫克数表示。

七 硅珩润滑脂的性质

硅珩润滑脂是由硅油和适当的稠化剂组成的, 为了改善某些性能也常加入一些添加剂。

硅珩润滑脂最通用的稠化剂是锂皂。这种皂作成的润滑脂有很好的机械稳定性, 抗水性, 热稳定性及宽的工作温度

范围。但是，这种润滑脂最高的使用温度（204°C）为皂的热稳定性及熔点所限制。用碳黑，酞青铜，阴丹士林兰及芳基脲作稠化剂时，硅油的热稳定性才全部利用起来。这些高温稠化剂作成的硅珉润滑脂可以耐232°C到316°C的温度。

锂皂和碳黑作成的硅珉润滑脂，现在在商品中是最重要的。这种润滑脂的典型性质列于表V—19中，这些脂分油低，挥发度低，滴点在204°C以上。锂皂润滑脂可以得到一系列的稠度范围，而碳黑脂只有一种稠度。使用温度的低温极限是在于基础硅油的凝固点或倾点，而高温极限取决于油的热稳定性及稠化剂的稳定性。

硅珉润滑脂的流变性质与矿物油脂类似，属于拟塑性体，其表观粘度随切变率而变。在低切变率时，稠化剂的类型和数量影响脂的流变性，随着切变率的增加表观粘度降低，切变率很高时降到一个极限值即基油的粘度。锂皂及碳黑稠化的润滑脂在这方面是一样的。皂基润滑脂的切变稳定性由以下试验可以看出。如在以马达带动的工作器中，经100,000次双冲程以后，针入度增加值小于30单位。

表 V—19 硅珉润滑脂的性质

油的类型	稠化剂	针入度	滴点, °C	分油24小时, 149°C, %	挥发性 24小时 149°C
低苯基甲基	锂皂	300	204	2.5	2.0
中苯基甲基	锂皂	260	204	2.5	2.0
高苯基甲基	碳黑	260	无	4.0	2.0

硅珉润滑脂的最引人注目的性能是其突出的氧化稳定

性，如图 V—10 所表示，在氧弹试验中，在 99°C (210°F) 经 500 小时以后，其压力降小于 5 磅/时²，相反，典型的有机润滑脂在短得多的时间内就有较大的压力降。

硅珙润滑脂在溶解性及跟结构材料的互容性方面与基油是相同的，这种脂不能溶解而是分散在溶剂中。一般说来，对于橡胶，塑料，涂料也有与硅油相同的效应。

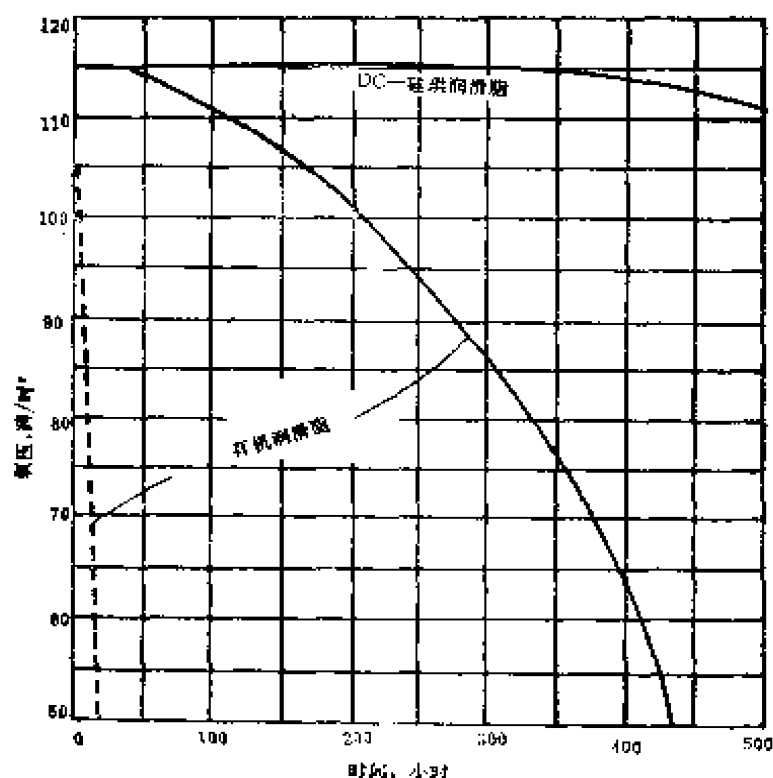


图 V—11 DC 硅珙润滑脂与典型有机润滑脂的氧化稳定性 (于 110 磅/时² 及 98.9°C ，500 小时下氧弹中试验)

有些硅珙润滑脂含有防锈剂，有些没有。不含防锈剂的锂皂润滑脂一般制成带弱碱性的，作为一种防锈措施，因为在弱碱性条件下比酸性条件下较不易引起金属的锈蚀。

硅珩润滑脂对各种轴承金属的润滑性类似于所用硅油的润滑性。这类润滑脂主要是用来润滑滚动轴承，对于标准设计的轴承它们的负荷承载特性是尚能胜任的。但当轴承在大于其额定负荷的三分之一的情况下工作时，一般地说，硅珩润滑脂可能不如石油润滑脂那样给出满意的结果。而滚动轴承最通常的是在小于其额定负荷的三分之一的情况下工作，又由于它们还具有良好的氧化稳定性及热稳定性，所以，适当的使用硅珩润滑脂会给出优异的效果。

硅珩润滑脂在滚动轴承中的使用试验已有很多报导。格蘭特和居里（Grant及Currie）⁽¹⁾的工作是值得注意的，因为由此可以看出在高温下工作时硅珩润滑脂与有机润滑脂的相对差别。他们的工作结果列于表 V—20 中。这些数据指出了下述有意思的事实：

第一行表明了对于许多有机润滑脂是极限的工作温度下，硅珩润滑脂仍有很长的寿命。

第二行说明了在相同的试验条件下，硅珩润滑脂的寿命约为有机润滑脂的十倍。

第三行说明，为了得出硅珩润滑脂在高温下工作的最大寿命期须要用“热稳定化”了的轴承。

第四行指出了低温和高温两种硅珩润滑脂与有机润滑脂的比较。很明显，虽然低温硅珩润滑脂的寿命约是高温硅珩润滑脂的一半，但仍然是所试验过的最好的有机润滑脂的近两倍。

第 5、6、7 行指出了在递增的更高温度下的寿命。

(1) Grant, G. and Currie, C.C., Mech. Eng. 73 311 (1951)

表 V—20 滚动轴承在高温下工作时各种硅珉及有机润滑脂的相对寿命

行	轴 承		试验装置	温度, °C	转/分	DN ^a × 10 ⁻³	负 荷	平均寿命	
	润滑脂	尺寸大小						小	大
1	硅珉 A ^d	308	标准法	124	1800	72	皮带驱动 ^a	13,045 ^f	
2	硅珉 A ^d	310	170°C	149	1800	90	皮带驱动	5,733	
3	硅珉 W ^c	310	170°C	149	1800	90	皮带驱动	553	
3	硅珉 A	212	标准	149	180	108	150磅	1,907	
4	硅珉 A	212	170°C	149	180	108	150磅	6,881	
4	硅珉 B ^a	204	标准	149	10,000	200	5磅	3,103	
5	硅珉 X ^c	204	"	149	10,000	200	"	1,741	
5	硅珉 A	204	"	149	10,000	200	"	973	
6	硅珉 X ^c	204	"	163	10,000	200	"	2,133	
6	硅珉 A	212	"	163	10,000	200	"	493	
7	硅珉 Z ^c	212	"	174	1,800	108	0	1,850	
7	硅珉 A	212	"	174	1,800	108	0	50	
7	硅珉 A	204	"	199	10,000	200	0	206 ^e	

a. DN = 速度因数 = 轴承内经(mm) × 转速(转/分)

b. 直到轴承失效

c. 在相同条件下所试验过的最好有机润滑脂

d. 以中苯基硅油为基油的锂皂润滑脂

e. 以低苯基硅油为基油的锂皂润滑脂

f. 表示轴承仍在良好状态

g. 完全封闭风扇冷却式H级马达, 将冷却扇卸下, 通过皮带带动一个发电机, 使马达超负荷约30%, 因而温度升到124°C。

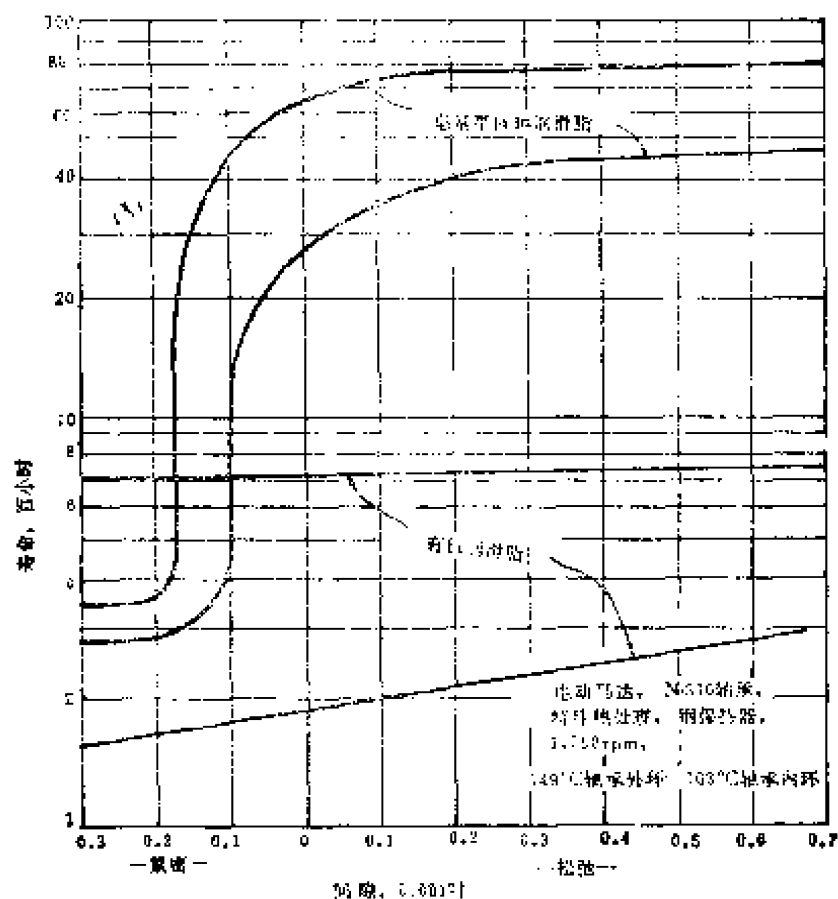
其他的研究指出，硅珩润滑脂如果用高温非皂基稠化剂可有更好的使用寿命，工作温度可以直到 316°C 。表 V—21 列出了几种商品高温润滑脂在 204°C 及高于这个温度的使用情况，还可以看出在 232°C 下这些润滑脂比皂稠化的中苯基润滑脂在 199°C 下有更好的使用性能(见表 V—20 第 7 行)。

表 V—21 高温硅珩润滑脂的性能试验

MIL—L—15759A 马达试验机组 (热稳定化了的唐拉德型310轴承,1750转/分,149°C)				
润	滑	脂	失效时间, 小时	
锂皂——中苯基甲基硅油			2,706	
芳基脲——中苯基甲基硅油			7,074(未失效)	
ABE—NLGI—试验机 (CRCL—35方法,204型轴承,10,000转/分)				
润	滑	脂	温度,°C	失效时间,小时
芳基脲——中苯基甲基硅油			232	500
			260	150
			316	40
阴丹士林兰——中苯基甲基硅油			232	1,181
			260	621
			316	162
阴丹士林兰——低苯基甲基硅油			232	1,979
			316	126

在早期的硅珩润滑脂的性能试验中，试验结果的重复性不如对有机润滑脂的试验。其原因是轴承的间隙及轴向游隙

(end play)是影响硅脂润滑脂的寿命的重要因素。这些因素的作用表示于图V—11及图V—12中。



图V—12 间隙对滚珠轴承寿命的影响

根据这些试验可以看出，轴承最适宜使用的条件是应当有较松的间隙及适度的轴向游隙。

装入轴承的润滑脂的量对于得出最好的工作效果也是重要的。就硅脂润滑脂而言，在不引起温度过度上升的条件下应多装一些，这个量大约相当于装满一半。

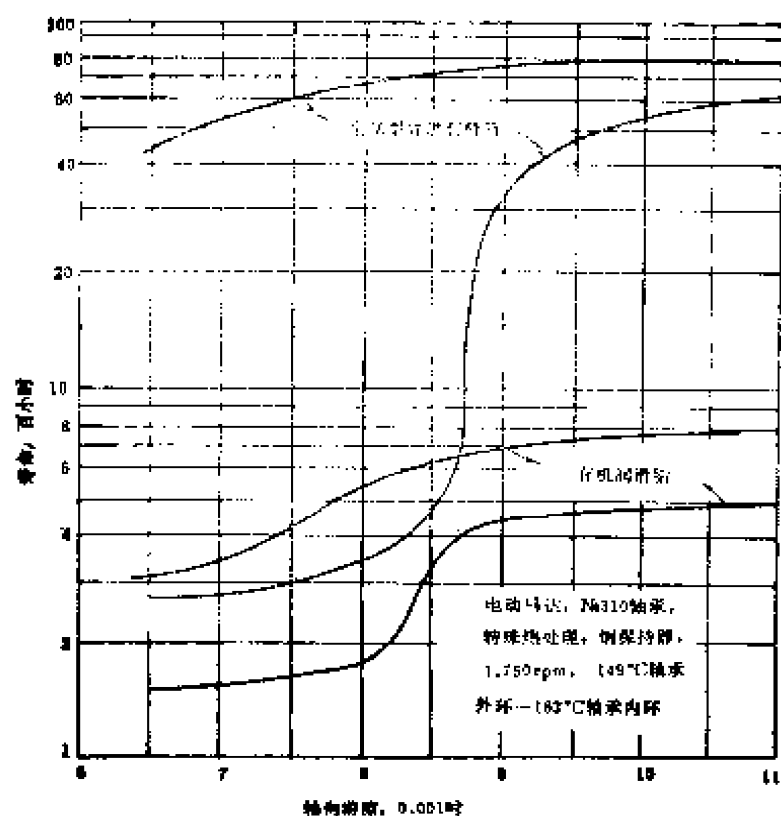


图 V—13 轴向游隙对滚珠轴承寿命的影响

在高速工作的轴承中（速度因数在150,000以上），硅珩润滑脂在起始工作的几小时内引起暂时的温度上升，此后温度降到有机润滑脂通常所遇到的温度范围内。如果能耐过这种暂时的温度上升，那么硅珩润滑脂可用于较高的速度因数，不过对于皂基稠化的硅珩润滑脂一般认为实用的限度是150,000—200,000，而碳黑稠化的脂则是在75,000。但是这是一种较谨慎而保守的规定，实际上有些试验在高得多的速度因数下得到了满意的结果，速度因数的上限还没有由充分实验加以确定。

第六章 硅油的应用

第二次世界大战以前，润滑剂大都是石油产品，战争中由于军用润滑剂的需要，特别是一些尖端技术如超音速喷气飞机、火箭、导弹、空间飞行器、原子能反应器等等的迅速发展，对润滑剂、液压油和其它工作液提出了更高性能的要求，因而促进了非烃合成润滑油的研究和应用。这种趋势迄今还在继续，而且已推广到民用方面。要求更宽的工作温度是多种多样的要求之中带关键性的一个。超音速飞机是要求润滑剂具有更高性能的一个突出的例子。在严寒地区启动规定了工作温度的下限应在零下约五十度，超音速飞行遇到的空气动力学温升又迫使润滑剂耐受更高的工作温度。通常用马赫数表示飞行速度为音速的几倍（马赫1即一个音速，约为1,050公里/小时）。冲压空气温升随马赫数的增加按指数关系上升，如表Ⅳ—1所示。

表Ⅳ—1 冲压空气温升与马赫数的关系

马 赫 数	1	2	2.4	3	4	7
冲压空气温升°C	38	93	204	338	649	1,500

当马赫数在2以上时，空气冷却已不适用，用燃料油来冷却也有一定限度，因此润滑油遭受到升高的温度。柏奇（K.L.Berkey）曾根据发动机试验对超音速飞机润滑剂的

工作温度作出了如下估计：

表Ⅵ—2 飞机速度与润滑剂工作温度

飞 行 速 度	M < 2	M = 3	M = 4
润滑剂规格	MIL—L—7808	MIL—L—9236	
轴承, °C	204	315	427
齿轮, °C	121	204	315
局部热点, °C	315—427	427—538	538—649
进油温度 (即本体油温), °C	135	204	315
回油温度, °C	190	260	371
散热量, 仟卡/分钟	756	1,260	1,750

对航空喷气式发动机润滑油的性能要求，根据发动机试验和实际飞行积累的经验，主要有以下一些：(1)高的负荷承载能力，雷德齿轮台架试验 (Ryder Gear Rig) 涡轮喷气式润滑油须在1,870磅/吋齿轮宽度以上，涡轮螺桨式润滑油须在2,800磅/吋齿轮宽度以上。(2)高温稳定性，在高温和氧存在下不生成有害的积碳和油泥，316°C铝板积碳试验，沉积物在80毫克以下。(3)金属腐蚀试验通过。(4)挥发性，例如204°C挥发试验6½小时失重小于35%。(5)低温流动性，例如倾点在-60°C以下，在-54°C下的粘度小于13,000厘沱。此外，如抗泡性，对橡胶密封材料的互容性等等也都有要求。

早期喷气式飞机本体油温约为50—65°C,应用轻质矿物润滑油已能胜任。更高性能的喷气机本体油温约150°C,采用双酯 (如美国军用规格MIL—L—7808) 或复酯 (如英国

的DERD2487规格)，本体油温约204°C时采用屏蔽酯(β -碳原子上不含氢的酯，如美国军用规格MIL-L-9236)，在马赫数2—3的飞机上得到了满意的结果。应用硅油作为性能更高的飞机发动机润滑油的问题曾经研究而没有完全解决。

有机硅材料(包括润滑油脂)的工业生产始于1943年，迄今有三十年的历史，其性能的改进，品种的增加以及用途的推广都在发展之中。由于聚硅氧烷是最早得到工业化的半无机聚合物，具有一些特殊的性质，在发展的早期曾被认为是奇异的产品，寄予很高的期望。时至今日，对这类产品的了解更充分了，在许多方面它确实没有辜负当初的期望，对于有的情况有机硅材料是不可缺少的，对于另一些情况，应用这类材料可以得到更经济有效的结果。按照目前情况，应当“一分为二”，辩证地看问题，作为合成润滑油，硅油的用量不如合成酯类油，但有其独特的性质和用途，而且存在进一步改进的潜力。

一 聚有机硅氧烷的生产概况

有人估计1957~1967年期间，资本主义国家聚有机硅氧烷产品(包括填料、溶剂、催化剂等等的总计产品)如下：

从1947至1957十年间美国的年产量由1,000吨增加到10,000吨，几乎每三年增加一倍。英国1953年为约200吨，至1958年六年间增加到了700至1,000吨。估计今后每年约增长10~20%。在各类产品中硅油约占一半。

聚有机硅氧烷产品有品种多，每一种用量不大的特点。对于硅油来说，也有同样情况。产品的类型、品种和用途很

复杂。表Ⅵ—4是按产品类型和特定用途两个线索来分类的情况，由此可以看出一些应用的概貌。

表Ⅵ—3 聚有机硅氢烷总计产品的销售额

	1957年	1967年
美 国	10,000~12,000吨	20,000~25,000吨
英 国	700~1,000吨	3,800~4,300吨
西 欧	1,000吨	8,300~9,300吨
日 本	200~400吨	2,500~3,000吨
澳 洲	100~200吨	
共 计	12,000~14,600吨	34,600~41,600吨

表Ⅵ—4 聚有机硅氢烷的应用

按 产 品 类 型	按 特 定 用 途
硅橡胶	离型剂
模制、挤压	橡胶、塑料
布涂层，绝缘带	玻 璃
电线与电缆	食 品
电子设备的浸渍和包封等	金属铸造表面处理
硅树脂	纸
电绝缘	玻璃与玻璃纤维
层压、模制	建筑材料、陶瓷
离型剂	其 他
保护涂层	化妆品、医药用品
拒 水	
硅 油	添加剂
介电质	日用品

按 产 品 类 型	按 特 定 用 途
液压、阻尼 润 滑 抗 泡 拒 水 离型剂 擦亮剂 硅 脂 润 滑 介电质 机 械 粘结剂和密封剂 电 器 机械结构/固体润滑膜粘 结剂	

二 硅油的应用

前面已经讨论了硅油的各种物理性质和使用性质，这些性质结合在一起，使得硅油适合于各种各样的用途。应当指出的是：各种性质是互相连系而不是孤立的，而性质又取决于化学结构和分子量分布。一般地说，硅油的粘—温性突出地良好，粘度受温度影响最小，低温下能流动，高温下热稳定性和氧化稳定性也相当好，加之有剪切稳定性，化学惰性，低的闪点和蒸汽压，使之能用为宽温度范围的阻尼液、液压油和润滑油。以上这些性质再加上较高的压缩性，使之

能用作液体弹簧。此外还能用作抗泡剂、抗粘着剂、脱模剂。良好的电绝缘性能使之能用于封装或浸渍变压器、电容器和其它电子学部件。良好的抗水性使之能用于织物和皮革等的防水。硅油的用途繁多，不胜枚举，下面以润滑剂为主列举一些用途，也兼及一些其它方面的应用。从类型上说主要包括二甲基硅油、乙基硅油、甲基苯基硅油、甲基（多）氯苯基硅油，因为这些已有定型产品，比较新型的改善润滑性的硅油将在以后另外一章中讨论。

（一）硅油作为润滑液体

二甲基硅油和低苯基硅油可用于润滑同步电动机、精密机械、仪器、仪表、含油多孔青铜轴承。由于其对塑料、橡胶润滑性良好，可用于塑料、橡胶部件，如酚醛、聚酰胺、聚碳酸酯的齿轮、轴承、轴套、橡胶密封圈等。由于其有适当的化学惰性，可用于200°C以下的离心式氧气压缩机、氧气阀。由于其良好的低温性，可用于冷藏设备、冷冻机、泵、压缩机、阀门。此外还用于电影胶卷、磁性录音带、留声机唱片。

中苯基硅油用于较高温度的滚动轴承、轴颈轴承、多孔青铜轴承，如钟表、仪表、小型设备的“终生”润滑。

高苯基硅油用于要求高温稳定性的处所，如炉门、传送带以及螺栓、导销等。

仪表油

仪表油是一类特定用途的润滑油，其使用条件和性能要求的特点是：（1）一般不用油循环系统，一次滴加少量油之后长时间工作，从几百小时到一千小时以上。因此要求高安定

性，低挥发性和散布性。(2)仪表油多使用在微型轴承上，一般负荷较低，转速较高(从几千转/分到十万转/分以上)，运转精度要求比较严格。因此要求低负荷高速度下的良好抗磨性能，起动力矩和转动动力矩较小，对于宽温度范围使用的仪表油还要求起动力矩和运转力矩随温度的变化小，以保证运转的精确度。所以仪表油应具有良好的抗摩擦、磨损性、粘—温性，不含微小的机械杂质，使用中不产生油泥和沉积物。(3)由于贮存和使用期限长，要求仪表油具有防腐蚀和防锈性能。

现在使用的仪表油按工作温度范围的不同可分为三类：(1)以矿物油为基础油的，如苏联的МВП仪表油，МН系列的仪表油，和美国的MIL—O—6084仪表油。工作温度低限为 -30°C 至 -60°C ，高限为 50°C 至 80°C 。(2)工作温度在 -60°C 至 120°C 的仪表油，如苏联采用乙基硅油和矿物油掺合的OKB系列的仪表油，美国采用的以双酯为基础油的MIL—L—6085A仪表油。(3)工作温度在 -60°C 至 150°C 以上的仪表油，苏联公布的牌号有ВІИИИП—53，系甲基氯苯基硅油，工作温度为 -60°C 至 170°C 。美国有以F—50甲基氯苯基硅油为基础、工作温度 -60°C 至 200°C 的仪表油。

我国生产的特3、4、5、14、16号仪表油是乙基硅油和矿物油掺和为基础油的。其性能如下表所列。

(二)液 压 油

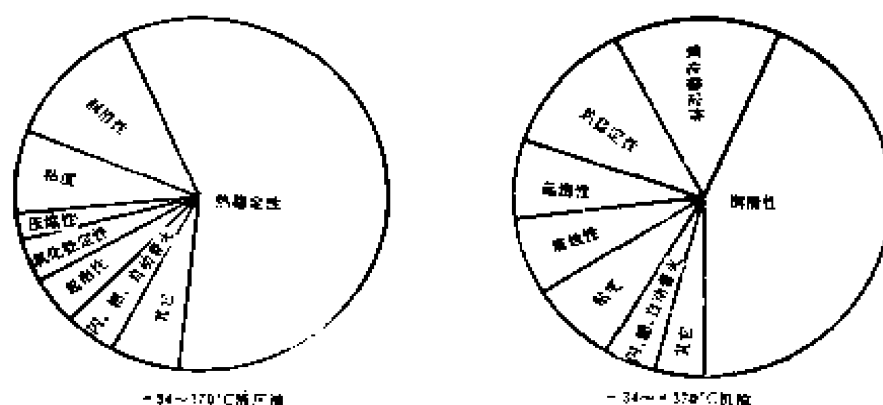
液压传动在机械中有很广泛的应用。在飞机的传动系统中，除了最原始的机械传动系统以外，还有气压、电动及液

表VI—5 各种高级仪表油的性能

性能	3 号		4 号		5 号		14 号		16 号	
	规格	产品	规格	产品	规格	产品	规格	产品	规格	产品
比重, d_{4}^{20}	0.920 ~0.940	0.9230 ~0.9397	0.940 ~0.960	0.9403 ~0.9503	0.950 ~0.970	0.9505 ~0.9548	0.930 ~0.950	0.930 ~0.934	0.910 ~0.960	0.9375 ~0.9437
运动粘度, CS, 50°C	11~14	12.5 ~13.6	11~14	12.5 ~13.5	18~23	19.50 ~22.00	22.5 ~28.5	23.8 ~28.0	19~25	20.60 ~24.70
闪点, °C, 开口	≤160	165 ~186	≤160	171 ~183	≤170	188 ~202	≤170	192 ~219	≤170	187 ~206
酸值, 毫克 KOH/克油	≤0.2	0.02 ~0.15	≤0.2	0.01 ~0.12	≤0.25	0.015 ~0.17	≤0.25	0.014 ~0.10	≤0.25	0.013 ~0.070
凝固点, °C	≤-65	≤-65	≤-70	≤-70	≤-70	≤-70	≤-70	≤-70	≤-70	≤-70
腐蚀, 50°C 48小时 (CT -40, JI-62, J1, T)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
机械杂质 (目视法)	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无

压等传动系统。液压传动具有尺寸小，重量轻，灵敏性高，运动平稳柔和，操作简单等优点，因而在飞机上应用很普遍，例如应用在下列部位：收放起落架、襟翼、起落架护板和舱门、减速板；操纵机轮转向，机轮刹车，可转动炮塔，舵面（方向舵、升降舵和副翼），进气道整流罩，加力燃烧室调节片等等。可以说，飞机上大多数活动部分都需要用液压传动。此外，液压装置还可以与无线电电气元件组成各种自动控制系统。在无人驾驶的飞机和导弹的操纵系统中，多数都要应用液压传动装置。

对液压油的性能要求，有些与发动机润滑油相同，但着重的程度不一样，也另有一些特殊的要求。图Ⅵ—1表示 -34°C 至 370°C 超音速飞机液压油与发动机润滑油主要性能相对重要性的比较。



图Ⅵ—1 对润滑油和液压油的要求

1945年以前飞机液压油的最高工作温度只要求 74°C ，石油基液压油能满意地应用，而且通过精炼方法和添加剂的改进，已能用于 135°C ，甚至 160°C ，如苏联的AMF—10，

AMF—12, 英国的DTD—585, 美国的MIL—L—5606, 目前仍广泛地应用。

硅酸酯型的液压油, 工作温度为 $-54^{\circ}\text{C}\sim+204^{\circ}\text{C}$, 在美国已应用于一些超音速飞机, 牌号为MLO—8515 (规格MIL—H—8446)。

更高温度 288°C 以至 371°C 的液压油已经进行了许多研究, 试验的对象包括甲基氯苯基硅油, 聚苯醚, 深度脱腊、超精炼矿物油和合成烃类油。以后二者为基油已有 $-40^{\circ}\text{C}\sim+260^{\circ}\text{C}$ 液压油的规格MIL—L—27061。甲基氯苯基硅油主要是润滑性不够, 应用为飞机液压油还存在一些问题。硅油作为飞机高温液压油还有待于进一步研究改进, 但在某些其它高能液压系统中硅油已经得到应用。此外还已用于变速驱动器, 高能率传动系统中⁽¹⁾。

(三) 陀螺浮液、浮子式加速度仪表的浮液和阻尼液

液浮陀螺仪和浮子式加速度仪表由于采用了液体悬浮以减轻轴承负荷和摩擦力矩的办法, 具有很高的灵敏度、精度和稳定性, 在近代飞行自动控制系统中用得很多。对陀螺浮液的要求是具有足够大的比重和一定的粘度, 比重和粘度随温度的变化要小, 在 80°C 时不腐蚀铜、铝、银、硅钢片、塑料、漆包线等材料, 沸点大于 250°C , 燃点大于 300°C , 绝缘性能良好, 有良好安定性, 贮存和使用中不变质。目前全浮陀螺均采用含氟有机化合物, 70°C 时比重为 $1.93\sim1.99$, 半浮陀螺则多采用硅油, 比重约为 0.95 。代表性的硅油陀螺浮液的物理性质如表VI—6。

(1) Aviation week 67, №20, 115 117 120(1957)