

表 VI-6 几种特种液体的物理性质

类别	型号	陀 螺 液		阻 尼 液		阻尼密封胶
		甲基苯基硅油	甲基多氯苯基硅油	甲基硅油	甲基硅油	
苯基含量, d%		4.8	2.5	—	—	1.04
比重, d_{20}^{20}		0.9758	1.0926	0.9288	0.9237	0.9796
d_{20}^{20}		1.0009				
d_{20}^0		1.0250				
d_{20}^{-20}		1.0380				
d_{20}^{-50}		1.0656		256	9230 ⁻⁴⁵	
粘度, CS, -60°C	5°C	396.7	373.7	27.7	1498 ²⁰	28179
	25°C	280.6 ²⁰	176.4	18.6	6937 ⁰	17482
	50°C	160.5	62.7	9.5		8397
	100°C	75.2	0.5289 ^b	0.3285 ^b	0.5303 ^c	0.3796 ^c
	凝固点, °C	-96	-63	<-75	<-70	-62
介电常数		10 ¹³				

a. 粘温系数 = $\frac{V_{20^\circ\text{C}} - 50^\circ\text{C}}{V_{20^\circ\text{C}}}$; b. 粘温系数 = $\frac{V_{25^\circ\text{C}} - V_{50^\circ\text{C}}}{V_{25^\circ\text{C}}}$; c. 粘温系数 = $\frac{V_{20^\circ\text{C}} - V_{70^\circ\text{C}}}{V_{20^\circ\text{C}}}$;

d. 苯基含量 = $\phi/\phi + \text{Me}$.

加速度仪表已广泛用于现代飞机，远程火箭，人造卫星，宇宙飞船以及惯性导航系统中。在简单的线性加速度仪表中有一个敏感质量可以相对于基座稳定在一定位置或作线性位移，其中阻尼液的作用是当匀速飞行时使敏感质量稳定在零点位置，不受外界震动的影响，当作加速度飞行，敏感质量发生位移时，使其固有振荡得到衰减，以便很快地稳定在工作点，输出正确的信号。对加速度仪表阻尼液的要求是，具有一定的粘度，一般 25°C 时为 $175\sim 190$ 厘沓。粘度随温度变化越小越好，凝固点在 -70°C 以下，体膨胀系数要小（ $10^{-4}\sim 10^{-5}$ ），对铍青铜、结构铝、康铜丝、电刷材料、密封橡胶等无有害作用，有足够的电绝缘性能， 180°C 下体积电阻大于 8×10^{14} 欧姆一厘米。应用甲基硅油和甲基低苯基硅油取得了较好的结果。另一种加速度仪表用的阻尼密封剂同时起阻尼与密封作用，要求粘度很大，基本上已是半固体物质。一些代表性的硅油阻尼液的物理性质列于表 VI—6 中。

（四）减 震 液

硅油有吸收振动，防止振动传播的性能，而且由于粘—温性好，减震性能受温度影响小—不到矿物油的 $1/1,000$ ，加之安定性好，耐剪切，容易得到各种粘度的油，所以广泛地用作减震液。高粘度硅油用为柴油发动机、汽车、坦克等曲轴传出的扭转震动的减震液，又用于减少飞机、汽车等仪表指针的摆动，在宽温度范围内起到减震效果。此外还用于缓冲罐、冲击吸收器等各种阻尼器。由于硅油有较高的压缩性，被利用制液体弹簧（即圆筒和活塞柱，中间充装液体），

体积比普通金属螺旋状弹簧可以减小到1/3或1/6，主要用于飞机和导弹的起落架，在工业上的应用也在发展中。

在25°C下粘度约为280厘沱的甲基氯苯基硅油用作坦克上的回转叶片式液力减震器的减震液，经过试验，性能比甘油—酒精减震液提高约一倍，乙基硅油也被广泛应用。

（五）真空扩散泵油

真空扩散泵油是高真空技术中的重要材料，要求高的热/氧化稳定性，在冷却温度下蒸气压很低，但蒸气压随温度的变化较陡，以使沸腾温度不致过高。目前采用的真空扩散泵油有石油类、酯类、硅油、聚苯醚等类型。高苯基含量，低分子量的几种硅油如国外的DC—702，703，704，705，706等是常用的高质量真空扩散泵油，我国有274.275，275—1等类似产品，其性质列于表VI—7中。

702，703是二甲基硅油，704是1，3，3，5—四甲基1，1，5，5—四苯基三硅氧烷，705是1，3，5—三甲基1，1，3，5，5—五苯基三硅氧烷。

（六）硅油润滑脂

以硅油为基础油与适当的稠化剂制成的润滑脂有许多重要的用途。稠化剂可以用金属皂（如辛酸锂），分散很细的二氧化硅（“白炭黑”，硅胶或二氧化硅气凝胶），炭黑（如乙炔黑）或石墨。耐高温的有机物如酞青颜料，阴丹士林兰，芳基脲等也有应用。除了用作润滑剂之外，还用于介电质、旋塞、真空、防护等其它方面。

硅油润滑脂已成功地用于润滑在高温、低温、高速、长

表VI-7 硅油扩散泵油

规格	274	275	275-1	DC-704	DC-705
粘度, CS, 25°C	38 ± 3	165 ~ 185	160 ~ 230	40	160 ~ 165
折光率, 25°C	1.550 ~ 1.560	1.5765 ~ 1.5785	1.5755 ~ 1.5790	1.5565	1.57 ~ 1.58
比重, (25°C/25°C)	1.060 ~ 1.070	1.090 ~ 1.100		1.066	1.090 ~ 1.095
凝固点, °C		-14 ~ 18		-35	
闪点, °C	< 210	> 243	> 240	210	
极限真空(毛)	$< 1 \times 10^{-7}$	$\leq 5 \times 10^{-9}$	5×10^{-8}	3×10^{-7}	10^{-11}
饱和蒸汽压 (毛)	$25^\circ\text{C}, < 5 \times 10^{-8}$	$\leq 5 \times 10^{-10}$			
结构式	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	同275	同274	同275

寿命等条件下使用的滚动（常称为抗摩）轴承，现在已有一些应用这类润滑脂的密封轴承，其寿命与机器或仪表本身的寿命相同，称为“终生”润滑。有的润滑脂在 204°C ，3,600转/分下能工作近千小时。人造卫星中应用的润滑脂能在极高真空中工作数年之久。

低苯基硅油（苯基数/甲基数 ~ 0.05 ）—锂皂润滑脂工作温度范围为 $-73^{\circ}\text{C}\sim 177^{\circ}\text{C}$ ，在宽温度范围内有较低的比较恒定的力矩。用于小型电动机、仪表等轴承，例如飞机场航标，加热器风扇，照相机，投弹设备，雷达调谐设备，汽车起动器的离合器装置等。

中苯基硅油（苯基数/甲基数 ~ 0.35 ）—锂皂润滑脂在工作温度范围为 $-40^{\circ}\text{C}\sim 204^{\circ}\text{C}$ 下可以长时间使用，是应用较广的一种润滑脂。最普通的用途是润滑H级电动机的滚珠轴承，其工作温度一般为 150°C 。由于硅油具有较好的氧化安定性，这种硅油润滑脂的使用寿命比最好的有机润滑脂要长8至10倍。美国军用规格有MIL-L-15719A，是高温电动机滚珠和滚柱轴承润滑脂的规格，特定稠度的中苯基硅油—锂皂润滑脂可以符合这一规格要求。这种脂还用于润滑陶瓷、玻璃、纺织等工业中暴露于较高温度的一些滚珠轴承，如加热炉风扇，纺织厂斩断机，干燥机等设备中。

这种脂用于某些温度不超过 93°C 的密封轴承中已实现了“终生”或“永久”润滑。由于硅油有良好的安定性，较好地密封又防止了尘土污染，从而保证了轴承的长寿命。采用比锂皂更安定的稠化剂之后，这种“永久”润滑剂的工作温度还可以提高。

高苯基硅油—碳黑脂用于温度范围为 $-23^{\circ}\text{C}\sim 260^{\circ}\text{C}$ 慢

转速的滚动轴承,短时间可达 370°C 。使用一段时间后可以加入几滴高苯基硅油再继续使用,这样“翻新”几次之后才完全换新的脂。例如一种在 232°C 工作的将被处理件送进和移出烘炉的传送带的连接链应用这种脂可以得到较长的使用寿命,每月加几滴新油,每三月换脂即可,而普通脂容易被氧化、变硬和焦化。这种脂还应用于高温机械的滑块、螺栓、阀门、旋塞等处。

航空润滑脂主要用于润滑飞机操纵系统、各种电机、仪表传感器等的摩擦部位。苏联常用的几种航空润滑脂如下:

牌 号	温 度 范 围	基 油	稠 化 剂
Циамик—201	$-60^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$	矿物油	锂皂
ОКБ—122—7	$-70^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$	乙基硅油 + 矿物油	锂皂
Циамик—221	$-60^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$	乙基硅油	复合钙
Циамик—221С	$-60^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$	甲基苯基硅油	复合钙
ВНИИП—222	$-60^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$	甲基苯基硅油	酞青铜

美国在近十几年来随着航空技术的进步,发展出了许多种航空润滑脂,其规格型号比较纷乱,甚至有些重复。最近有归拢和简化的趋势,用一种多用途的脂代替过去的好多种。兹就见到的不完备的资料列于表 VI—8 中。可以看出,对于特高温,特宽温度范围,特长使用寿命的润滑脂,硅油作为基油是使用得较多的。

国产 7001 号高低温轴承润滑脂系甲基苯基硅油—复合钙皂脂,与苏联的 циамик—221С 相似,工作温度为 $-60^{\circ}\text{C}\sim$

表 VI-8 美国军用航空润滑油规格

规格	基油	稠化剂	工作温度, °C	备注
MIL-G-7711A	矿物油	皂	-40~121	
MIL-G-3545A	矿物油	皂	-17.8~149	
MIL-G-81322A	超精炼油 合成烃		-62~177	已代替7711, 3545, 25760, 很可能还要代替23827和25537
MIL-G-25760B	季戊四醇酯	芳基聚	-40~177	
MIL-G-25760	季戊四醇酯	非皂	-45~177	
MIL-G-7421	酯	皂	-73~107	
MIL-G-23827	酯	皂	-54~121	代替MIL-G-7118, 3278, 15793 抗油
MIL-G-6032	多酯	皂或非皂	~121	23827 + MOS ₂
MIL-G-21164	酯	皂		
MIL-G-4343	双酯 + 硅油	锂皂	-54~93	橡胶润滑, 气动系统
MIL-G-25013(c)	硅油	非皂	-54~232	

续

规格	基油	稠化剂	工作温度, °C	备注
MIL-G-27343	硅油	非皂	-73~204	
MIL-G-27617	硅油		-34.5~204	抗油, 抗液氧
MIL-G-38220	硅油		-40~204	DN400,000
MIL-G-15719A	硅油	锂皂	-17.8~149	H级电动机
MIL-G-27549	硅油	染料	-54~218	高负荷, 摆动轴承齿轮系, 五氯苯硫基乙酸
	高苯基硅油	碳黑	-54~288	马赫3 机体控制轴承
MIL-G-83261	氟硅油	全氟乙、丙烯	-73~232	高负荷, 二烷基二硫代氨基 甲酸铈

+180°C。7005号高低温润滑脂系甲基苯基硅油—季戊四醇酯—复合钙皂—酞青铜脂，润滑性优于7001号。kk—3号系甲基苯基硅油—锂皂脂，kk—4号系甲基多氯苯基硅油—锂皂脂。特7号、7—5号、8号、12号等仪表脂和特221号航空脂均系以乙基硅油—矿物油为基础油的脂。高苯基硅油用碳黑、酞青铜等稠化制成的脂也已有试制。

(七) 其它用途的硅脂

将硅油与二氧化硅混轧可制成一种脂状物，这种脂状物一般不作为润滑脂用，它们具有许多其它的特殊性能，通常称之为硅脂。它是一种新型的有机硅制剂。具有优良的介电性，抗氧化性，防震性和优良的热稳定性。在温度变化时，它的稠度变化很小。在高温时不熔不硬化，不发生流失现象，在低温时不发干，不开裂不冻结，一般能在-50°C~200°C范围内长期使用，其性能优于矿物油作成的此类脂。

硅脂用途极其广泛，在电气绝缘、脱模、防水涂层、防震、阻尼密封填充等方面都可应用，特别作为半导体晶体管的填充绝缘材料，尤其适宜。国内许多半导体生产单位，已普遍采用，成为我国无线电工业发展中不可缺少的重要材料之一。国产的295硅脂，其质量相当于英国的MS—5硅脂。

另外，这样作成的硅脂，还可以用于高真空系统，适用于密封及润滑玻璃转动活塞和磨口接头。国产的高真空硅脂与英国产品Edward同类。

第七章 硅油的添加剂和 几种新型硅油

作为润滑油及润滑脂的基础油、液压油和其它工作液应用。硅油具有许多优点，特别是甲基硅油和低苯基甲基硅油，它们具有突出的粘温性质，粘度受温度的影响比其它液体小，具有低的凝固点和挥发性，热/氧化安定性相当好；但是，硅油也有其缺点和不足之处，主要是边界润滑性差，对于钢对钢的摩擦表面尤其如此。许多研究工作者研究和讨论了硅油的结构和性质对润滑作用的影响，提出了种种看法。一般将硅油的边界润滑性差的原因归因于它们的化学惰性，分子结构和表面性质。有人认为，在苛刻的边界摩擦条件下，氧化过程对烃类的润滑作用有重要影响，但由于硅油特别是甲基苯基硅油的热氧化稳定性高，不容易发生氧化作用，因此，难以发生交联而形成高分子薄膜；硅油分子的挠曲性和硅氧链结构的自由旋转再加上分子间相互吸引力小，使硅油分子在负荷轴承上所形成涂层要比同等粘度的矿物油薄且吸附力弱，因而缺乏边界润滑性。最近有人认为硅油在高压下粘度增加较小，不易固化，因而在弹性流体润滑条件下承载负荷的能力比其它润滑剂差。

此外，高温抗氧性也不够令人满意，因此，在很大程度上限制了硅油得到更广泛的应用。

为了提高硅油的某些性质，可从三方面进行工作：改变

硅油的结构，与其它润滑剂如双酯等混用，和加入各种添加剂。

改变硅油的结构，例如将一部分甲基换成乙基，长链烷基，三氯丙基，苯基，多氯苯基等等，可以改善某些性质，而且已成功地应用于生产不同类型的硅油，但这样往往对硅油的另一些优良性质有所牺牲，顾此失彼。例如在甲基苯基硅油中，苯基含量的增加有利于热和氧化安定性，但对粘—温性质就有不良影响。

应用各种添加剂来改善硅油的某些性质，许多人进行了大量的研究，取得了不少成绩，但不如对石油和酯类润滑油脂那样在实际应用中取得丰硕的成果。由于硅油对添加剂的感受性不好，而又经常是在较苛刻的条件下使用，寻找用于硅油的添加剂比用于石油的难度要大一些。

一 润滑性添加剂

一种润滑性添加剂是— S_n —C—Si—O—结构的聚合物，在甲基多氯苯基硅油F—50中虽在—54°C的低温也能溶解。四球试验机上，在204°C，2小时，1200转/分，52—100号钢球的试验结果如下：

负荷 (Kg)	磨痕直径 (mm)	
	F—50	GE—81717
4		0.39
10	0.65	0.52
40		0.95

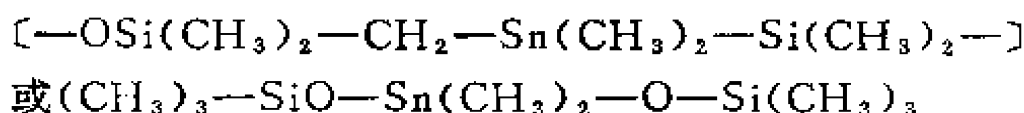
F—50加有辛酸铁抗氧剂后称为GE—81644，加有润滑

性添加剂(锡碳硅氧聚合物)后称为GE—81717。这几种产品的热安定性和氧化安定性如下表。

表 VII—1

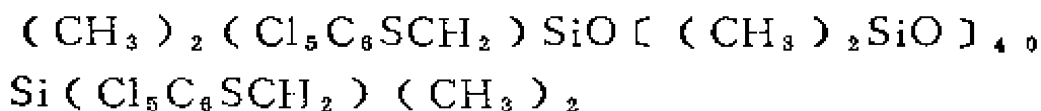
油 品 牌 号	热 安 定 性 (耐 温)		氧化安定性 (耐温)		
	长时期	48 小 时	长时期	48小时	润 滑 性
F—50	316° C	370° C (每小时分解2%)	220° C	260° C	近于矿物油 最 好
81644	305° C	370° C (每小时分解4%)	270° C	316° C	
81717	305° C		230° C		

文献中提到具有以下结构的添加剂能改善F—50硅油的润滑性和抗氧性：



五氯苯硫基乙酸及其酯或盐等衍生物是硅油润滑脂的有效极压添加剂，加入三聚氰酸二酰胺稠化的高苯基硅油可以得到能承载高负荷的高温(200—316° C)润滑脂，平均赫兹负荷达60公斤，将来可能用于高温的齿轮系，滚动轴承和普通球轴承。

五氯苯硫基乙酸及其衍生物在硅油中不易溶解，有的文献中提到制成五氯苯硫甲基取代的聚硅氧烷，如



润滑性得到改善，四球机试验，135° C，1200转/分，2小时，负荷40Kg，磨痕直径为0.92毫米。

另外文献中还提到对一氯苯硫乙基取代的硅油，在四球机试验中摩擦系数急剧增加的负荷比F—50高，如下列数据

所示：

对一氯苯硫乙基—甲基硅油	F—50	
100°C	140公斤	40公斤
204°C	120公斤	32公斤

苏联曾提到一种耐磨有机硫添加剂“B—15/2A”，据称可改善硅油的润滑性。我们自己曾试验过黄原酸钼铬合物，发现有改善硅油润滑性的效果。有的资料提到二（十二烷基）二硫化物能改善甲基苯基硅油润滑脂的油性。

硼酸酯如三苯基硼酸酯，三（2—环己基环己基）硼酸酯等可以改善F—50硅油的润滑性，使其摩擦系数降低。也有人提到钛酸酯或其它有机钛化合物可以改善硅油的润滑性。最近文献报导硫代锑酸砷（ $AsSbS_4$ ）能大大改善润滑脂的极压和抗磨损性能。硅油锂基脂中加入5%时焊接负荷由141公斤增加到710公斤。这种添加剂还在继续研究中。最近一篇报告提到，制得了一种能承受高负荷，在-54—230°C工作的润滑脂⁽¹⁾。

二 高温抗氧化剂

甲基硅油在空气中200°C以下长时期稳定，在200°C以上的温度氧化趋于剧烈，发生硅氧链的交联，终于形成凝胶失去润滑作用。成胶时间随温度的升高急剧缩短，在250°C下为24小时，300°C下为1小时，400°C下为0.1小时。乙基硅油较易氧化，200°C下成胶时间为68小时，250°C下为10小时。甲基苯基硅油随苯基含量的增加氧化安定性得到改善，

(1) G.J. Quaal, NLGI Spoke Sman 36, 440 (1973)

例如300°C下成胶时间中苯基硅油(苯基数/甲基数~0.3)为14小时,高苯基硅油(苯基数/甲基数~0.75)为44小时。

硅油的高温抗氧剂,是在200°C以上,300°C以至400°C下起作用的抗氧剂,也称为硅油的稳定剂,已有人进行不少研究。由于温度高,硅油的溶剂性和对抗氧剂的感受性等限制,在石油润滑油脂和酯类合成润滑油脂中应用得很有成效的一些抗氧剂在硅油中却不能应用。已发现的几类高温抗氧剂看来也还处在研究阶段,现介绍如下。

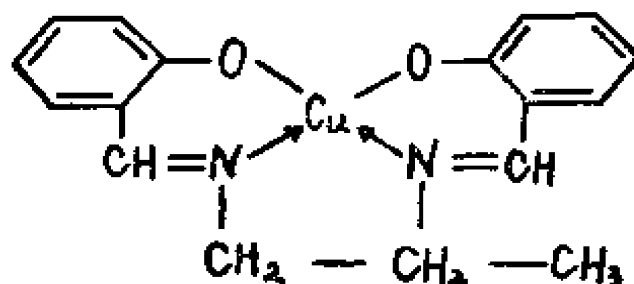
早在1948年就有人提到用铁、钴、镍、铜等金属的皂或羧酸盐作为硅油的稳定剂。一直到最近还有一些人提到在硅油或以硅油为基油的润滑脂中加入辛酸铁作为氧化或成胶的抑制剂。例如克利斯洗(J.B.Christion)提到加有辛酸铁的甲基苯基硅油用三聚氰酸二酰胺和硅胶稠化的润滑脂,316°C轴承试验通过150至200小时。还有人提到辛酸铁与氨基乙酸并用得到了更好的效果:

硅油	316°C下成胶时间, 小时
甲基苯基硅油, 无添加剂	15
加0.2%辛酸铁	550
加0.2%辛酸铁 + 1%氨基乙酸	1,400

据说添加剂中的金属离子适当地分散或增溶化对效果很有关系。应用二茂铁的适当衍生物是一种方式。甲基硅油中加入0.2%的二茂铁之后,250°C成胶时间由原来的24小时增加到1,640小时,有的人提到一种硅油中加入0.55%的1,1'-二乙酰基二茂铁,250°C成胶时间由原来的115小时增加到3,000小时以上。在二茂铁上带上有机硅的取代基也有不少报导。

三羰基环戊二烯基锰〔 $C_5H_5Mn(CO)_3$ 〕0.5%加入甲基硅油中，使250°C成胶时间由原来的24小时增加到2,600小时，但在光线中生成黑色沉积物。还有人提到三羰基甲基环戊二烯基锰能改善硅油的润滑性。

N'N'—二水杨酸叉替乙（或丙）二胺与铁，铜、铈等金属的络合物特别是铈的络合物有很好的效果。铜和铁络合物存在的一个严重问题是在氧气不足的密闭系统中不稳定而



N, N'—二水杨酸叉替丙二胺与铜的络合物

析出固相。铈的络合物克服了这一困难而且抑制效果更好。玻璃培养皿成胶试验：用油样50克盛于直径9厘米的硼酸盐玻璃培养皿中，在对流恒温炉中250°C或300°C下加热，隔相当时间测定挥发损失和粘度，记录成胶时间（由粘稠液体变为不流动有弹性的凝胶）。薄层试验用油样0.15克铺在直径5或6厘米的培养皿底上同上试验，这样氧气的供给和挥发产物的除去更容易，可以使试验加速。几种硅油的试验结果列于表Ⅶ—2中。

添加剂的处理方法：金属离子（例如甲基苯甲酸亚铈）与N'N'—二水杨酸叉替丙二胺（DSPD）在沸腾的甲苯或

表 VII-2 几种硅油的培养皿试验

硅油	300°C 培养皿试验 (厚层)			300°C 薄层试验		
	成胶 时间 (小时)	挥发 损失 体积%	成胶时 间延长 倍数	成胶 时间 (小时)	挥发 损失 体积%	成胶时 间延长 倍数
甲基硅油, 50CS/25°C, 加添加剂 ^a	13 >720	19 (32)	— (>55)	1 312	60 87	— 312
低苯基硅油 50CS/25°C, 加添加剂	19 >2,160	26 (53)	— (>113)	2 1,032	49 97	— 516
中苯基硅油 100CS/25°C 加添加剂	70 >768	41 (47)	— (>11)	63 504	71 66	— 8
高苯基硅油 500CS/25°C 加添加剂	183 720	53 61	— 4	91 264	71 33	— 2.9
多氯苯基硅油 F-70, 70CS/25°C 加添加剂	16 360	24 56	— 22	24 18	68 68	— 0.75
多氯苯基硅油 G-60, 60CS/25°C 加添加剂	16 216	17 31	— 13	4 b	33 —	— b

a. 添加剂是0.1%甲基苯甲酸亚钾和0.9%N,N'-二水杨酸叉替丙二胺处理。

b. 在添加剂的处理过程中就成胶了。

二甲苯溶剂中反应，起螯合作用。将硅油加入此螯合物的溶液中，在通气良好的加热炉中同时吹入空气流除去溶剂，这时金属螯合物在硅油中成为暗色不透明的悬浮体，几乎不沉

降也不能滤出来。将此悬浮体加热到250°C，同时通入剧烈的空气流，体系先变成接近黑色，以后慢慢变清，仅稍呈浑浊，颜色变浅成橙色或淡黄色。这一阶段可能需要12到72小时，硅油有不少挥发损失，粘度也有增加。

这种添加剂还处于试验研究阶段，在理论上和实用上还要进行很多工作。在润滑脂中，这种抑制剂易被稠化剂吸附而失去效能。

乙酰丙酮铈与硅原子上带氢的硅油形成的络合物作为抑制剂效果更好一些，但也还处于研究阶段。表Ⅶ—3列出它们在300°C和400°C下薄层试验的部分结果。

已发现含三个以上苯环的稠环芳烃有抑制硅油在高温下

表Ⅶ—3 添加剂对硅油成胶时间的影响

硅油	苯基/甲基	粘 度 CS/25°C	薄层试验,成胶时间,小时					
			300°C			400°C		
			加抑制剂	不加抑制剂	为原成胶时间的倍数	加抑制剂	不加抑制剂	为原成胶时间的倍数
甲基硅油	0	50	475	1	475	0.1	0.1	1
低苯基硅油	0.05	50	800	2	400	21	0.2	10.5
中苯基硅油	0.3	100	932	30	31	92	1.0	92
高苯基硅油	0.75	300	258	44	5.9	20	1.5	13
多氯苯基硅油	低	50	70	1	70	2	0.2	10

氧化成胶和粘度增加的效果。考虑到在-54°C下的溶解性和某些稠环芳烃有致癌效应的问题，选出苯并[α]蒽效果较好，在F—50硅油中-54°C下能溶解0.2%。F—50硅油本

身20克油样在270°C下以每小时1立升的速度吹入干燥空气，平均10.4小时成胶，在288°C下吹入5%氧和95%氮的混合气体，无金属片时23小时，有铝、钛、钢、银、铜等存在时约28小时成胶。加入0.2%的苯并[α]蒽后270°C48小时后粘度(37.8°C)增加115%。提出抗氧作用机理的假说是氧化过程中生成的自由基与稠环芳烃形成了过渡的 π -络合物。

硒的有机化合物作为高温抗氧剂也对硅油进行了一些研究⁽¹⁾，这类添加剂一般存在对铜、银、镁、铝等金属有氧化腐蚀的问题，不过有的有机硒化合物对钢的腐蚀不重，在硅油中一般比在酯类油中腐蚀也轻一些。表Ⅷ—4是F—50硅油在260°C氧化腐蚀试验48小时的结果，其中有机硒添加剂是按

表Ⅷ—4 有机硒添加剂对金属的腐蚀

基 油 和 添 加 剂	98.9°C 粘度增 加1%	金 属 腐 蚀 ^a				
		Al	Mg	Cu	Ag	钢
F—50硅油无添加剂	45	2	2	2	2	2
硫氮杂蒽	16	2	2	2	1	2
二苯基二硒	9	1	2	6	2	1
二苯基硒	4	2	2	4	2	2
二苯基二硒	18	1	1	6	8	3
二(十二烷基)硒	65	2	2	8	8	6
二吗啉二硒	12	2	2	2	5	2

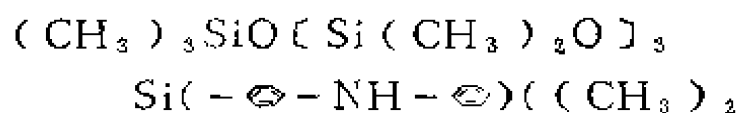
a. 金属腐蚀：任意定的标度由1为0至0.075毫克/平方厘米，至8为>20毫克/平方厘米，中间数字原作者未加注明。

(1) R·L·Duelgen等，“有机硒化合物作为高温抗氧剂的评价” Lubrication Eng., 18(1), 218-225 (1962)

硒的量的0.49%加入的，油样100毫升，空气5升/小时。

有的文献提到在硅油润滑脂中加1—3%的P，P'—二辛基二苯胺和2—5%的苯基— α —萘胺作为抗氧剂，204°C轴承试验寿命达1,940小时，232°C达348小时。

为了解决溶解度的问题，把抗氧剂结合到硅氧烷结构中去是很自然的想法。例如文献提到把二苯胺基带到硅原子上，可制得如下的抗氧剂，据称可用于250~290°C。



硅酸脂和聚硅酸酯类合成油对添加剂的溶解性和感受性均较好，常用芳胺类抗氧剂如苯基— α —萘胺，不仅有抗氧效果，而且有助于水解稳定性。也有提到0.2%苯基— α —萘胺和0.5%二(十二烷基)硒并用的。还有提到二辛基二苯胺与1,4—二羟基蒽醌(茜醌)并用的。

一些抗氧剂对甲基硅油和乙基硅油在200°C和250°C下成胶时间的影响见表VII—5和表VII—6。

表VII—5 几种添加剂对甲基硅油和乙基硅油成胶时间的影响

添 加 剂	添加剂浓度%	250°C成胶时间,小时	
		甲基硅油	乙基硅油
无添加剂		24	10
三烷基环戊二烯基锰	0.5	2,600	10
二茂铁	0.2	1,640	11
硒 粉	0.5	600	30
二(十二烷基)硒	5.0	200	110

表 VII—6 一些添加剂对乙基硅油成胶时间的影响

添 加 剂	添 加 剂 浓 度, %	成 胶 时 间, 小 时		添 加 剂 溶 解 温 度, °C
		200°C	250°C	
乙基硅油, 无添加剂	—	68	10	—
苯基- α -萘胺	1	340	21	100 ^a
同 上	3	650	—	150
二 苯 胺	1	93	13	100 ^a
硫氮杂蒽	1	400	36	不溶
二苯基对苯二胺	1	380	60	150
1,4-二(间三甲苯胺基)-蒽	1	760	70	不溶
二水杨叉替乙二胺	1	130	22	150
同 上	3	—	30	不溶
二水杨叉替丙三胺	1	140	23	150 ^a
二(十二烷基)硒	1	400	40	40 ^a
同 上	3	1,350	110	—
同 上	5	1,700	140	40 ^a
2,6-二叔丁基对甲酚	1	75	12	40 ^a
六苯并苯	3	460	60	不溶

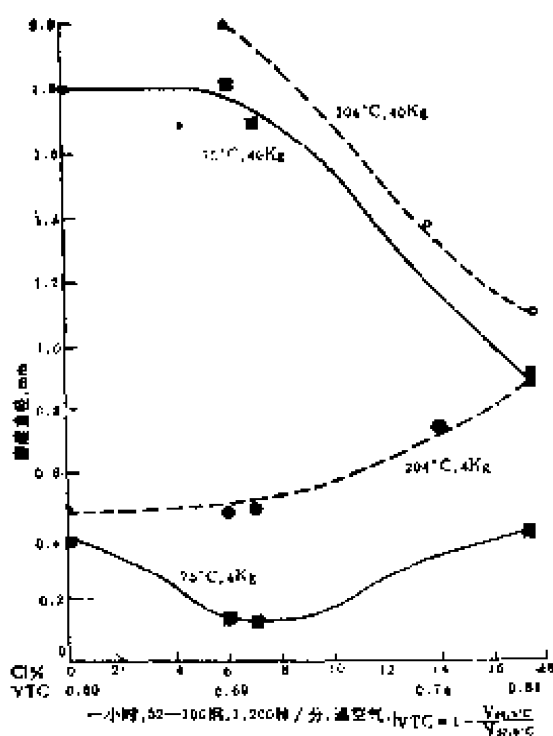
a. 冷到20°C时保持溶解。

三 甲基卤代苯基硅油

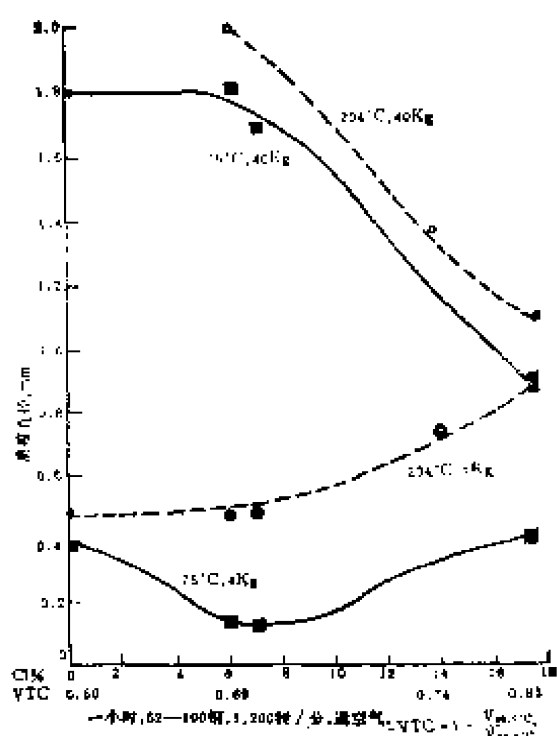
通过硅油结构的改变, 即除甲基、乙基、苯基之外, 在硅原子上引入其它基团, 或在硅氧链中插入苯撑基等, 以改进某些性能, 近十余年来进行了很多研究。其中氯代苯基硅油最早得到工业化, 最近也有带氟烷基、长链烷基等新型硅油的发展。在本书硅油的应用性能一节中已提到在硅原子上引入多氯苯基基团可使硅油的润滑性得到改善。多氯苯基单体

的制备前面已有叙述，油的合成方法亦类似于前面所述的方法。

氯代苯基硅油中氯代苯基可以是一氯代，二氯代以至五氯代，这些基团在硅油分子中的数目又可以或多或少，需要适当选择，使其中氯原子有足够的活性，能发挥边界润滑作用，而又尽可能保持其它优良性质。以多氯苯基氯硅烷等单体合成的硅油，根据实验结果，当氯含量 $>7\%$ 时能减少在高负荷下的磨损。图Ⅵ—1，图Ⅵ—2分别为二氯苯基硅油和四氯苯基硅油在氯含量增加时的润滑作用；在低负荷



图Ⅵ—1 含二氯苯基基团的甲基硅烷共聚物的四球磨损与氯含量的关系



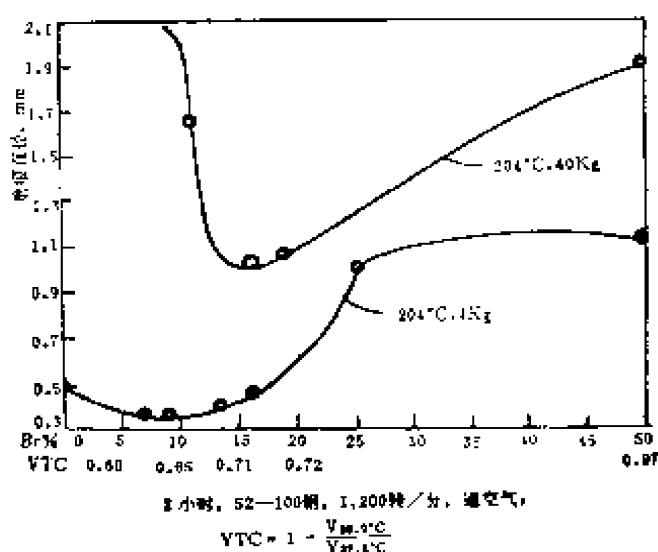
图Ⅵ—2 含四氯苯基基团的甲基硅烷共聚物的四球磨损与氯含量的关系

下，氯含量在7%时磨痕直径最小，继续提高氯的含量对润滑无良好作用。另外，二氯苯基硅油由于苯基浓度高，热氧化稳定性要比同样氯含量的四氯苯基硅油高，但粘温性较差（粘温系数VTC数字较大）⁽¹⁾。

溴苯基取代的硅油也具有改善的抗磨性，图Ⅵ—3表示不同溴含量的二溴苯基取代的硅油的四球试验结果。比较这几个图中的数据可以看出，卤代苯基硅油的抗磨性质取决于其中卤素的重量百分数而不是其克分子百分数，二溴苯基的抗磨效果与四氯苯基近似，而粘温性质稍好。

由以上结果可以认为卤代苯基硅油含卤素6—9%时可以保持优良的粘温性及低负荷下的

抗磨损性。继续增加含氯量虽可提高重负荷下的抗磨损性能但不能保持其它优良的物理性质，而且在低负荷下磨损稍大。美国通用电气公司商品F—50即为含氯量7%的甲基四氯苯基硅油，据称分子量为3,200，它每53个甲基中有一个四氯苯基基团，保持了如二甲基硅油那样的粘温性质，又提高



图Ⅵ—3 含二溴苯基基团的甲基硅珙共聚物的四球磨损与溴含量的关系

(1) II.M. Schiefel, ASLE Trans. 9 36 (1966)

了热氧化安定性和改善了润滑性。表Ⅶ—7中列出F—50油与其它润滑油的一些性质。

表Ⅶ—7 F—50油与其它润滑油的一些性质

润 滑 油	倾点, °C	粘温 系数	闪点 °C	润滑性 ^a , 磨痕直径mm		
				温度	铜—青铜 10kg	钢—钢 50kg
矿物油 (SAE20石蜡 基润滑油)	—40	0.90	204	室温	0.49	0.50
				150°C	1.81	2.09
双酯 (二辛基癸二酸 酯)	—67.8~ —59.4	0.75	232	室温	0.49	0.79
				150°C	1.48	1.02
二甲基硅油	—101~ —54	0.60	302- 316	室温	2.0	1.91
甲基苯基硅油 (苯基 25克分子%)	—40	0.79	260	室温	2.53	4.18
甲基苯基硅油 (苯基 40克分子%)	—28.8	0.83	260	室温	0.42	4.13
甲基氯苯基硅油 F—50	—73.3	0.60	282	室温	0.50	0.55
				150°C	0.64	1.59

a. 四球试验机试验条件: 1小时, 600转/分

F—50油据称可用于371°C密闭系统的液压油以及有空气流通的发动机和其它润滑系统。其氧化稳定性超过260°C。另一商品F—60也属多氯苯基硅油, 其性质与F—50相似, 表Ⅶ—8中列出它与苯基含量相当的低苯基甲基硅油的性能比较。

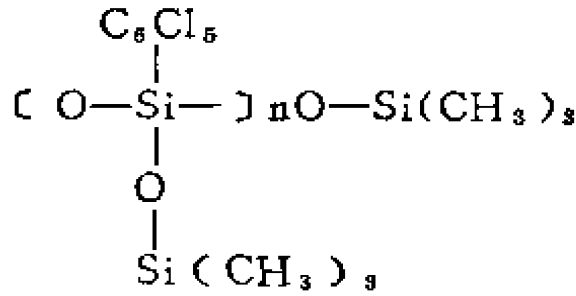
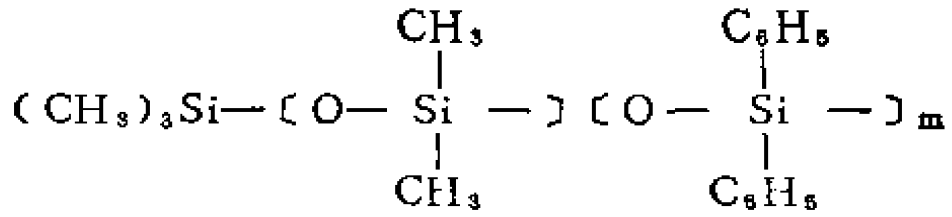
表 VII—8 F—60 与低苯基硅油的性质比较

性 质	低 苯 基 硅 油	F—60
粘度CS, -54℃	1,000	3,000
25℃	50	60
204℃	6.0	4.0
凝固点,℃, 低于	-70	-70
闪点,℃	288	288
四球润滑试验, 52—100钢, 1,200转/分, 2小时		
磨痕直径, mm		
4Kg 25℃	0.39	0.30
10Kg 25℃	1.40	0.46
40Kg 25℃	2.00	1.80
4Kg 204℃	1.39	0.60
10Kg 204℃	>2.00	0.73
热稳定性, 24小时, 288℃		
粘度变化, %, 98.9℃	-4	-4
酸值变化, %	0.0	+0.2

我国科研工作者也对多氯苯基硅油进行了研究,⁽¹⁾⁽²⁾所合成的几种多氯苯基硅油保持了硅油较好的粘温性和高低温性能, 并显著地改善了硅油的润滑性, 在一些特殊要求的设备中已得到应用。所研究过的此类油的结构可写成下述形式:

(1) 金道森等, 中国科学院兰州化学物理研究所未发表资料。

(2) 梁国霖, 于永忠, 《硅油的润滑性之研究工》, 第一次全国摩擦磨损与润滑研究工作报告会论文集, P124—132, 中国工业出版社, 1964。



它们的物理性质见表VI—9

表VI—9 多氯苯基硅油的物理性质

硅油 ^a	其团含量%		n_D^{25}	粘度 C S		倾点 °C
	C_6Cl_5	C_6H_5		50°C	100°C	
$\text{M}_3\text{D}_{90}\text{D}''\text{T}''$	1.53	1.02		84	35	< -70
$\text{M}_4\text{D}_{60}\text{D}''\text{T}_2''$	1.47	1.47	1.4293	78	33	< -70
$\text{M}_4\text{D}_{42}\text{D}''\text{T}_2''$	2	2		49	24	< -70
$\text{M}_5\text{D}_{40}\text{D}''\text{T}_3''$	3	2	1.4561	100	32	-65
$\text{M}_4\text{D}_{42}\text{D}_5''\text{T}_2''$	1.85	9.26	1.4667	96	34	-68
$\text{M}_5\text{D}_{28}\text{D}_7''\text{T}_3''$	3.41	15.9	1.4898	320	53	-45

a. $\text{M} = (\text{CH}_3)_3\text{SiO}^{1/2}$; $\text{D} = (\text{CH}_3)_2\text{SiO}$;

$\text{D}'' = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$; $\text{T}'' = (\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{SiO}_{2/3}$

在这类结构的硅油中苯基和五氯苯基含量过多，粘温性质变差，且对润滑性也无益。它们在四球试验机上的结果如表VI—10。

表 VII—10 多氯苯基硅油的四球机试验

硅油 ^a	磨痕直径 mm ^b					
	10公斤	15公斤	20公斤	30公斤	40公斤	50公斤
M ₃ D ₉₀ D "T //	0.22	0.26	0.28	0.35	0.46	0.70
M ₄ D ₈₀ D "T ₂ //	0.22	0.26	0.28	0.36	0.62	0.72
M ₄ D ₄₂ D "T ₂ //	0.21	0.26	0.27	0.35	0.37	0.50
M ₅ D ₄₀ D ₅ "T ₃ //	0.23	0.28	0.30	0.36	0.38	0.55
M ₄ D ₄₂ D ₅ "T ₂ //	0.22	0.34	0.37	0.73	0.92	0.95
M ₅ D ₂₈ D ₇ "T ₃ //	0.23	0.26	0.27	0.32	0.80	0.95
M ₃ D ₆₃ T	0.27	0.48	0.50	0.75	0.82	1.05
M ₃ D ₂₇ T//	0.20		0.27	0.35	0.44	0.50
M ₃ D ₂₃ T//	0.20		0.26	0.31	0.32	0.38
F—50	0.23	0.26	0.29	0.31	0.46	0.55

a. 按水解单体用量计算出的平均结构；

b. 转速1,500转/分, 20°C, 1分钟, 轴承钢钢球。

由表中看出, 以上多氯苯基硅油有较好的抗磨性, 特别在重负荷下其抗磨作用更为显著。

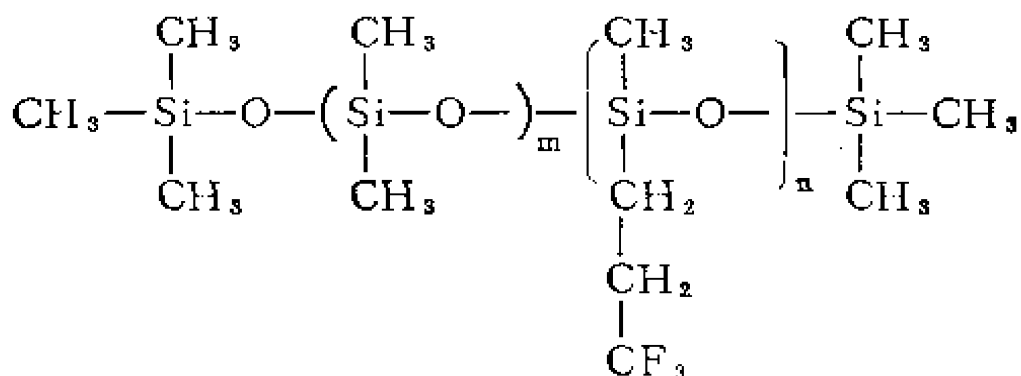
由于五氯苯基的引入对硅油的粘温性, 低温性有所损失, 故在实际使用时要根据使用要求, 配入适当的五氯苯基含量, 使它的物理性质及润滑性都得到兼顾。

卤代苯基硅油的边界润滑机理, 一般认为是苯基上的卤原子在金属表面在一定高的温度下, 活化而与金属生成低剪切力的金属氯化物薄膜, 从而防止了金属的磨损。因此, 稳定性较差的卤代苯基硅油, 如四氯苯基硅油, 应对边界润滑有利。但在过热下又会产生酸性降解产物, 可使金属在潮湿条

件下发生腐蚀现象。如表 1-20 所列二种氯苯基硅油在高温后的变化以及对钢的腐蚀。

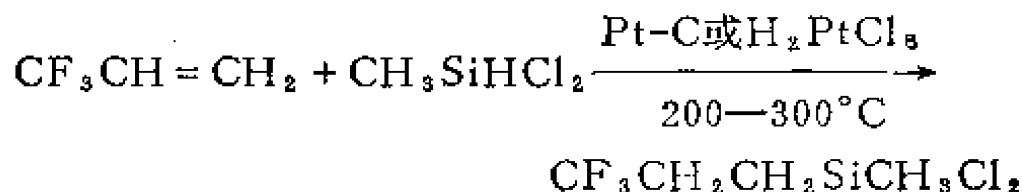
四 甲基三氟丙基硅油

此种硅油是 1961 年开始介绍的。过去曾在甲基硅油中引入氯代烷基，虽可改善润滑性，但稳定性差。以 $\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 取代了部分甲基的甲基三氟丙基硅油可写成下式



它不仅改善了边界润滑性，四球磨损试验结果要比不含卤素的硅油好得多，也比卤代苯基硅油要好，粘温性相当于中苯基硅油，但比中苯基硅油低温性优越，三氟丙基硅油的热氧化稳定性与二甲基硅油相似，但着火点高，另外，它具有独特的高比重和抗溶剂性能，它的比重在所有硅油中是最高的。

含三氟丙基的硅油的一种主要单体甲基三氟丙基二氯硅烷是通过三氟丙烯 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 与甲基二氯硅烷 $\text{C H}_3\text{SiHCl}_2$ 在催化加热下进行加成反应而得到的：



然后与甲基单体共水解缩合得油。表Ⅶ—11中列出几种此类油的性能数据(1)。

表Ⅶ—11 几种三氟丙基硅油的性能

粘度,CS	300	1,000	10,000
-18℃	5,500	22,000	440,000
25℃	300	1,000	10,000
98.9℃	30	74	690
204℃	5.5	11.5	80
比重, 25℃	1.25	1.28	1.30
闪点,℃开杯,	260	293	316
着火点,℃	316	327	327
凝固点,℃	-48	-40	-32
挥发度,失重%,40g在150ml烧杯中有 空气流通			
4小时,200℃	2.0	1.5	0.8
120小时,200℃	18.0	5.0	4.0
240小时,200℃	24.0	8.0	6.0
成胶时间,小时			
200℃	350	350	350
热稳定性,17g封管288℃,24小时			
粘度变化,98.9℃%	-12		
204℃氧化腐蚀试验(72小时,空气 5升/小时,钢、铝、铜、银片)			
粘度变化,98.9℃	+2.7		
酸值增加,%	0.09		
外观	无变化		
金属	无腐蚀		

(1)H.M. Schiefer and J.V. Dyke, ASLE Trans. 732(1964)

三氟丙基硅油在低及高负荷下的润滑性质见表Ⅵ—12。

表Ⅵ—12 三氟丙基硅油在四球试验机
上试验，并与其它硅油比较
(52—100钢球,1200转/分,2小时)

油	温度℃	不同负荷下的磨痕直径 mm			
		1Kg	4Kg	10Kg	40Kg
三氟丙基硅油,300CS	75	0.11	0.19	0.35	0.97
三氟丙基硅油,300CS	135		0.20	0.51	1.40
三氟丙基硅油,300CS	204		0.58	0.65	1.60
三氟丙基硅油,1,000CS	75	<0.05	0.19	0.26	0.47
三氟丙基硅油,1,000CS	135		0.20	0.25	0.53
三氟丙基硅油,1,000CS	204		0.21	0.51	1.12
二甲基硅油	75	0.29	0.45	0.55	2.23
二甲基硅油	204		0.48	0.95	2.90
氯苯基硅油	75	0.11	0.26	0.43	2.72
氯苯基硅油	135		0.50	0.55	
氯苯基硅油	204		0.60	0.70	
石油基液压油MIL—H—5606	75	0.18	0.24	0.26	0.86

三氟丙基硅油与其它润滑油的极压性能比较如下：

Falex 磨损试验机上测定的转矩不很精密，但可由此按下式计算相对的摩擦系数，表Ⅵ—14 表明三氟丙基硅油在几种硅油中有低的值，

摩擦系数 $f = \text{转矩} / (\text{转动梢的半径}) \times (\text{所加负荷})$

表 VI—13 三氟丙基硅油的极压性

油	平均赫兹 负荷, Kg	焊点, Kg
在四球极压试验机上的结果		
三氟丙基硅油, 300CS	38	141
三氟丙基硅油, 1,000CS	42	158
二(2-乙基己基)癸二酸酯	21	112
氯苯基硅油	—	110
在 Falex 试验机上进行极压试验失效负荷		
二甲基硅油		≤200磅
氯苯基硅油		800~1,000磅
三氟丙基硅油		3,000磅

表 VI—14 由 Falex 试验机测定的摩擦系数
(钢对钢, 未将油加热)

硅油	f
三氟丙基硅油	0.20—0.30
二甲基硅油	0.60—0.70
氯苯基硅油	0.40—0.50

三氟丙基硅油对其它某些材料的润滑性较天然油和氯苯基硅油好, 表 VI—15 列出了一些试验结果。

1971年发表的报告中提到对三氟丙基硅油已作了改进, 工作温度扩展到 $-73 \sim +232^{\circ}\text{C}$, 其物理性质如表 VI—16。

三氟丙基硅油在叶片泵上作应用性能试验, 它比氯苯基

表 VI—15 四球机磨损试验结果
(135°C, 1,200 转/分, 2 小时, 负荷 10 公斤)

轴 承 材 料	磨 痕 直 径, mm		
	三氟丙基硅油 (300CS)	氯苯基 硅 油	石油基液压油 MIL-HI-5606
碳化钨 (44A)	0.250	0.30	0.25
海军青铜 ^a —钢 (52—100)	0.451	1.02	1.60
钢 (52—100) ^a —海军青铜	0.478	0.68	0.53
不锈钢 (440C)	0.480	1.15	0.44
M—1 工具钢	0.610	0.86	0.40
海军青铜	0.771	1.60	2.30

a 旋转球

表 VI—16 氟化聚有机硅氧烷的物理性质

粘度, CS—54°C	14,080.0
37.8°C	79.3
98.9°C	22.3
倾点, °C	低于—73
闪点, °C	291
折光指数	1.3853
密 度	1.1360 克/CC
四球磨损试验 (75°C, 52—110 号钢, 40Kg, 2 小时, 1,200 转/分)	1.3mm

硅油及 MIL—II—5606 石油基液压油的磨损都较小, 用机械真空泵进行试验, 结果三氟丙基硅油与石油润滑油性能相当。由此提出了 300 厘沱的三氟丙基硅油可用作叶片式和活 塞式液压泵, 机械真空泵, 压缩机气缸和曲轴箱等的润滑剂。

三氟丙基硅油可以用来配制润滑脂，用于要求比甲基硅油和甲基苯基硅油有更好抗磨性和抗溶剂性的许多用途。这类脂能抗各种烃类溶剂、强酸（如硫酸、盐酸、发烟硝酸）、腐蚀性气体，以及导弹和火箭用的燃料和抗氧化剂。使用温度范围，在1961年的文献报导中为 $-62^{\circ}\text{C}\sim 204^{\circ}\text{C}$ ，1971年的文献报导已经过改进扩展到 $-73^{\circ}\text{C}\sim 232^{\circ}\text{C}$ 。最近发表的这类脂的配方和性能如表Ⅵ—17中所列。该表中列出了MIL—G—27549规格的润滑脂作为比较，此脂是以氯苯基硅油为基油，加有五氯苯硫基乙酸类型抗磨添加剂的极压抗磨脂，可以看出三氟丙基硅油的脂性能较优，表中B和C两种配方已经或正在试验应用于重要的航空空间用途上，并订出了一种军用规格MIL—G—83261，其主要性能要求如表Ⅵ—18。

表Ⅵ—17 三氟丙基硅油润滑脂的性能^a

配 方	A	B	C	D	E	MIL-27549 润滑脂
三氟丙基硅油%	65	63	62	69	65	
四氟乙烯—六氟丙烯 共聚物（稠化剂）%	35	34	33	16	17	
增粘剂（助稠化剂）%				12	12	
二烷基二硫代氨基 甲酸铯（多效添加 剂）%		3	5	3	6	
试验结果						

配 方	A	B	C	D	E	MIL-27549 润滑脂
工作温度范围, °C	-73~	-73~	-73~	-73~	-73~	-54~
	+232	+232	+232	+232	+232	+218
针入度, 工作 0次	324	314	292	324	308	301
60次	342	340	314	357	335	295
10,000次	348	334	324	360	343	345
四球磨损, 毫米 ^b	1.90	1.83	1.25	1.31	1.20	2.50
四球磨损, 毫米 ^c	1.20	0.80	0.94	0.83	0.90	3.00
四球磨损, 毫米 ^d	—	1.30	1.00	1.21	1.00	—
负荷磨损指数	40	77	100 ⁺	44	52	60
低温转矩, -73°C						
起动, 克-厘米	2,800	2,700	2,800	3,600	3,600	8,000 ^e
转动, 克-厘米	850	850	900	1,000	1,000	2,000
摆动轴承试验总周期数 ^g	70,000	80,000	136,000	150,000	159,000	60,000
高速轴承试验, 小时 ^f	—	1,000 ⁺	1,000 ⁺	86	96	491 ^h

a. 所有试验结果都是重复试验的平均值;

b. 1,200转/分, 75°C, 40公斤, 2小时, 52—100钢;

c. 1,200转/分, 204°C, 40公斤, 2小时, M—10钢;

d. 1,200转/分, 232°C, 40公斤, 2小时, M—10钢;

e. 250周/分, 232°C, 400磅, 总摆动角10°;

f. 10,000转/分, 232°C, 5磅, 每天2小时;

g. 温度为-54°C;

h. 温度为204°C;

表VI—18 极压，抗磨润滑脂规格要求
(MIL—G—83261)

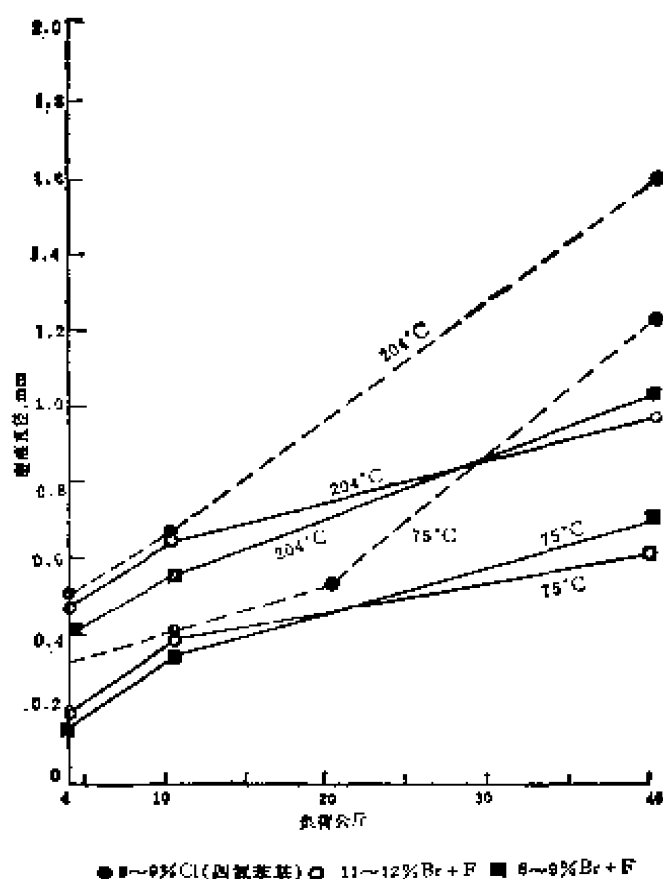
(1)	负荷磨损指数	最小90
(2)	低温转矩—73℃	
	起动(克—厘米)	5,000
	转动,(克—厘米)	1,000
(3)	摆动轴承试验	
	232℃,3,000磅负荷,总摆 动角10°,工作周期数	最小200,000
(4)	高温轴承试验	
	10000转/分,5磅负荷,232℃ 工作寿命(小时)	最小500
(5)	四球磨损试验	
	1,200转/分,40公斤,75℃,2小时, 52—100钢,磨痕直径,mm	最大1.3
(6)	四球磨损试验	
	1,200转/分,40公斤,232℃,2小时, M—10钢,磨痕直径,mm	最大1.3

五 三氟丙基—卤代苯基硅油

卤代苯基硅油已用来改善硅油的边界润滑性，但增加卤素含量时虽可提高承载负荷的能力，却增加了低负荷下的磨损，而且对一些物理性质有不利的影响。三氟丙基硅油虽是得到最好抗磨损性和承载负荷能力的途径，但如完全用三氟丙基取代物理性质不如低苯基硅油。有人研究将三氟丙基和卤代苯基（四氯苯基或二溴苯基）结合到共聚的硅油中，这

可以产生相互增强的效果,得到边界润滑性较好,同时又有良好物理性质的硅油。这种油在钢对钢或青铜对工具钢的摩擦付有良好的抗摩及抗磨作用,并且具有良好的粘—温性质和比氯苯基硅油好得多的抗火焰性。配方中还可加入腐蚀抑制剂和抗泡剂,可能用为宽温度范围($-40^{\circ}\text{C}\sim 316^{\circ}\text{C}$)的液压油。

三氟丙基/二溴苯基硅油的润滑性与四氯苯基硅油比较见图Ⅶ—4,其性质与其它几种合成润滑油的比较见表Ⅶ—19。这种Br + F的硅油还可减少由于加热产生的酸性产品,从



图Ⅶ—4 几种硅油润滑性的比较

而对金属的腐蚀性也可以降低，如表Ⅵ—20所示。(1)

表Ⅵ—19 二溴苯基—三氟丙基硅油与其它
润滑油的性能比较

性能	硅油 Br + F	硅油 Cl ₄ φ	MIL-H- 5606	二-2- 乙基己- 基癸- 基酸 酯	MIL-L- 2808	超纯 石油
粘度, CS, -40℃	1,650	1,000	500	1,800	2,000	3,200
25℃	130	70	20	22	24	
204℃	10	6	1.8	1.1	1.2	1
ASTM斜率 (37.8—98.9℃)	0.28	0.37	0.58	0.70	0.70	0.79
倾点, ℃	-73	-73	-54	-54	-62	-59
闪点, ℃	304	293	93	204	193	199
着火点, ℃	无	349	113	227	218	218
自燃温度, ℃	532	454	232	371	371	371
四球磨痕直径, mm						
52—100钢						
25℃, 600转/分, 1小时, 50Kg	0.50	0.55	0.71	—	—	—
75℃, 1,200转/分, 1小时, 4Kg	0.19	0.34	0.20	0.30	0.20	0.32
75℃, 1,200转/分, 40Kg	0.67	1.21	0.78	0.74	0.60	1.08
204℃, 1,200转/分 1小时, 4Kg	0.40	0.50	—	0.80	0.25	—
204℃, 1,200转/分 1小时, 40Kg	1.06	1.62	—	1.23	0.75	—

(1) ASLE trans. 9 31—46 (1966)

表 VII-20 (Br + F) 硅油与氯苯基硅油的
稳定性和腐蚀性比较

性能	(Br + F) 硅油	(Br + F) 硅油 + 添加剂	Cl ₄ φ硅油 (6%Cl)	Cl ₄ φ硅油 (8.5%Cl)
热稳定性 ^a				
酸值变化, %	+0.34	+0.18	+0.20	+1.3
粘度变化, 98.9°C, %	+16.0	+12.5	-10.0	-16.0
外观	暗草黄色	澄清— 淡草黄	无变化	暗到草黄
热稳定性试验后进行腐蚀性试验 ^b				
钢在油上	有些锈	无锈	轻锈	很重锈
钢在油中	中度锈	无锈	锈	很重锈

a. 316°C, 24小时, 充空气的密闭系统。

b. 30°C, 24小时, 100%相对湿度, 1020号钢。

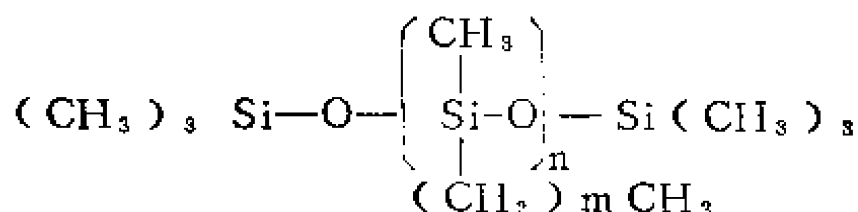
六 甲基长链烷基硅油

大约1965年发展出了甲基长链烷基硅油, 研究了它们的物理性质, 润滑性以及润滑机理。⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾这类油可以看成是硅油与烃类的杂交品种, 其最突出的性质是对于许多摩擦付有优良的润滑性, 虽然长期工作温度范围约为-50°C~150°C, 不如甲基硅油之宽, 但可能找到特殊用途, 同时, 这类研究有助于阐明硅油的润滑性问题。甲基长链烷基硅油可写成下列通式:

(1) E.D. Brown, ASLE Trans. 9 31 (1966)

(2) D. Tabor, R.F. Willis. wear 11 145 (1968)

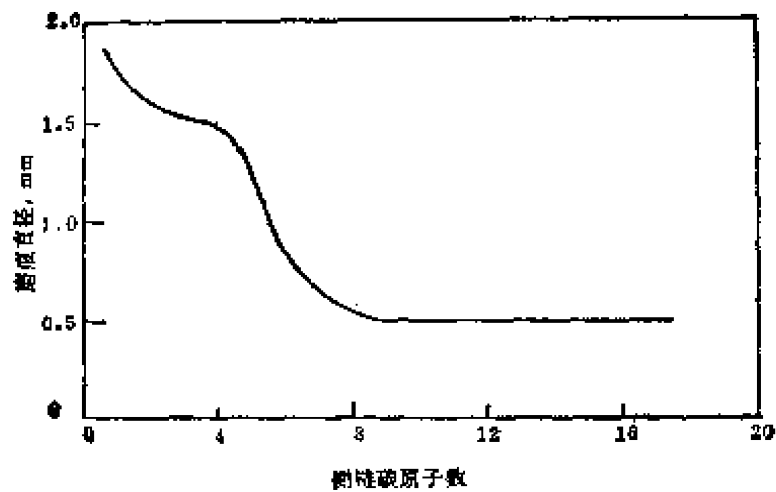
(3) A.E. Jemmett, Wear 15 143 (1970)



当 $m = 0$ 时即为二甲基硅油，一般认为它们是烷基硅油中稳定性最高，粘温性最好，但润滑性差的硅油。其聚合度的改变，除粘度以外，其它性质都很少影响。如粘度增加10,000倍，表面张力仅改变2%；链的分枝能降低凝点而对表面性质几乎无影响，甚至有20%的分枝时，其表面张力与无分枝的相同。与以上结构改变相比，改变侧链取代基的影响，就比较显著，如每个硅原子上有一个苯基取代一个甲基的硅油，表面张力增加40%。其它性质如低温性，粘温性，热稳定性，溶解性等都有很大的改变。甲基长链烷基硅油也是如此。取代基由甲基换为乙基时化学性质有较大的变化，烷基链再加长时变化不大，但许多物理性质则随着烷基链的加长而逐渐变化，例外的是压力—粘度特性几乎不变。润滑性和液膜散布特性在甲基辛基硅油处达到最高，再延长碳链时变化很小。由于受氧化攻击时最不稳定的是硅上的第二个碳原子，乙基硅油比甲基硅油不稳定，但烷基碳原子数在二以上之后，稳定性继续降低得很少。长时间工作的最高温度甲基硅油为204°C，甲基长链烷基硅油为150°C。表Ⅵ—21列出了各种烷基硅油的物理性质。甲基十四烷基硅油在室温时还是液体。从表中可以看出碳链增长后粘温性下降。在试验甲基烷基硅油的润滑性时，发现烷基中碳原子数在6以上时硅油润滑性就显著得到改善，图Ⅵ—5及图Ⅵ—6表示烷基中碳原子数增加时其磨痕直径及摩擦系数的变化。

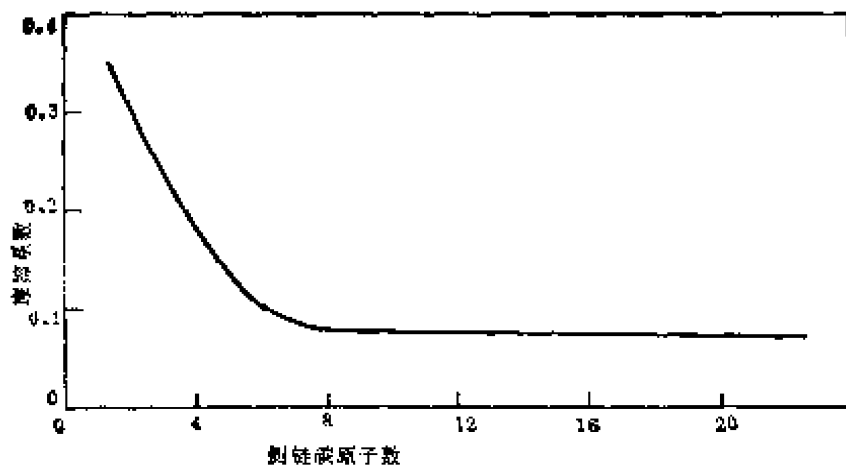
表VI-21 甲基长链烷烃硅油 ($n = 6 \sim 8$) 的物理性质

硅油	粘度, CS			比重, -14°C 时	表面张力, 20°C 达因/厘米	折射率	倾点, $^{\circ}\text{C}$	闪点, $^{\circ}\text{C}$ 开杯
	-18°C	40°C	100°C					
0 二甲基	30	8	4	0.960	20.2		-54	
1 甲基乙基	281	67	22	0.964	26.2	1.4243	-57	282
2 甲基丙基	362	67	21	0.994	26.2	1.4283	-50.5	282
3 甲基丁基	617	82	27	0.933	27.6	1.4332	-49.5	316
4 甲基戊基	440	98	29	0.921	28.3	1.4337	-50.5	"
5 甲基己基	440	99	29	0.916	28.2	1.4406	-49.5	"
7 甲基辛基	677	147	37	0.906	30.4	1.4451	-45.5	"
9 甲基十烷基	1,018	195	44	0.899	31.4	1.4494	-38.5	"
11 甲基十二烷基	1,438	246	51	0.894	32.5	1.4523	-32	"
13 甲基十四烷基	1,600	298	58	0.893	33.5	1.4555	-28	"



75°C, 50Kg, 600转/分, 52-100钢

图Ⅴ—5 甲基长链烷基聚硅氧烷的磨痕直径与侧链碳原子数的关系



75°C, 50Kg, 600转/分, 52-100钢

图Ⅴ—6 甲基长链烷基聚硅氧烷的摩擦系数与侧链碳原子数的关系

甲基十四烷基硅油在四球试验机上以不同负荷、温度和转速下进行试验，测定其磨痕直径并与SAE—30号矿物油进行比较，结果列于表Ⅴ—22中。

铝是石油润滑剂难于润滑的金属，通常加入硬脂酸乙烯基酯作为边界润滑添加剂配制特种的铝用润滑剂。甲基长链烷基硅油不需添加剂就对铝有优良的润滑性。甲基十四烷基硅油与其它润滑剂的四球试验的比较结果见表Ⅵ—23。

表Ⅵ—22 甲基十四烷基硅油的四球试验结果^a

负荷, Kg	转速, 转/分	温度, °C	金 属	磨 痕 直 径, mm	SAE-30
40	600	室 温	52—100钢	0.39	0.40
40	3,600	室 温	52—100钢	0.39	0.42
100	600	室 温	52—100钢	0.60	1.60
100	600	室 温	M—2	0.62	1.60
100	600	204	M—2	0.64	—
40	600	316	M—2	1.00	—
40	600	482	M—2	1.32	—

a. 时间 1 小时, 氮气中

表Ⅵ—23 20公斤负荷下的四球试验结果^a

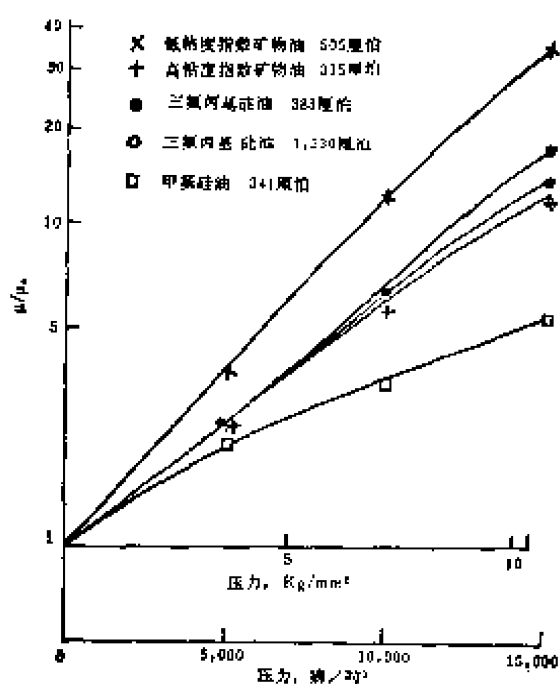
油 品	磨 痕 直 径, mm	
	S2铝对S2铝	52-100钢对S2铝
石油亮油料	2.69	1.12
硬脂酸乙烯基酯	2.39	0.74
二甲基硅油	3.10	2.00
甲基十四烷基硅油	0.89	0.41
甲基 + 2% 硬脂酸乙烯基酯	1.03	0.54
甲基 + 5% 硬脂酸乙烯基酯	1.40	0.62
甲基 + 20% 硬脂酸乙烯基酯	2.00	0.58
石油亮油料 + 硬脂酸乙烯基酯	2.50	1.08

a. 20分钟, 600转/分, 75°C

七 硅油的润滑性机制

有许多研究工作试图解释硅油的润滑性，特别是约十年来对三氟丙基硅油和长链烷基硅油的研究取得了很多有意义的结果。为什么甲基硅油和甲基苯基硅油的边界润滑性很差，而以上两类硅油在这方面有了很大改善？不同的工作者从不同的角度提出了解释。虽然有些地方还存在分歧，但有接近和趋于一致的倾向。

根据弹性流体润滑理论，认为油的粘度特性（包括粘度及温度、压力、剪切率等等对粘度的影响）有重要关系。已发现甲基硅油形成的弹性流体润滑膜的厚度比按理论计算或比同样标称粘度的矿物油薄得多，有的工作者认为这是由于甲基硅油的压力—粘度系数较低，有的工作者认为这是由于在高剪切率下的非牛顿行为。例如常温下三氟丙基硅油的粘度随压力增加比甲基硅油快，如图Ⅶ—7所示；但是在288°C时，三氟丙基硅油在15,000磅/吋²压力下的粘度却并不比甲基硅油大，如



图Ⅶ—7 几种油的压力—粘度变化

μ 表示在压力P下的粘度， μ_0 表示在大气压下的粘度

表Ⅶ—24所示。而且高苯基硅油在常温和0至10,000磅/吋²的压力范围内，压力—粘度系数比三氟丙基硅油还大一些，但润滑性却不好，这又如何解释呢？看来问题较复杂，要依据具体条件全面考虑粘度特性，而除此以外还有其它因素起作用。

表Ⅶ—24 氟硅油和甲基硅油的粘度—压力关系

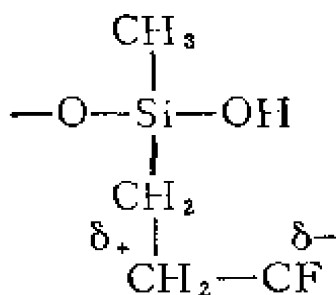
	甲 基 硅 油		三 氟 丙 基 硅 油
标称粘度, CS	150	350	300
粘度, CP, 25℃, 0磅/吋 ²	150	341	383
粘度, CP, 37.8℃, 15,000磅/吋 ²	600	1,700	2,500
粘度, CP, 288℃, 15,000磅/吋 ²	57	85	13.5

有人提出，在苛刻的边界润滑条件下，氧化过程对决定硅油的润滑性起重要的作用。硅油能与金属表面相互作用形成具有再生力的薄膜，看来已没有什么怀疑了。关于膜的本性以及它在影响润滑作用上的相对重要性则存在一些分歧。可能包括两种膜，一种是硅油氧化分解随后交联而成的聚合物膜，另一种是硅氧键与金属表面相作用形成的化学吸附膜。

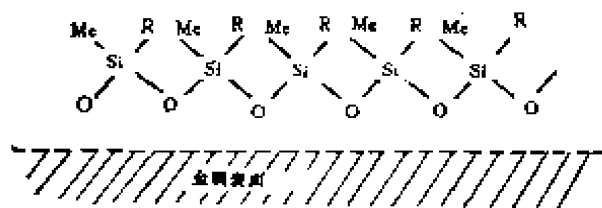
金属表面的氧化膜对硅油的氧化分解有催化作用，长链烷基硅油在催化下100°C已发生显著的氧化。在20°C~100°C范围内升温时，因为还未发生氧化，由于粘度降低，摩擦和磨损都有增加，在100°C以上有氧存在时，长链烷基比甲基容易被氧化，硅原子旁边第二个碳原子是对氧化最不稳定的，由此断开，两边都生成—CH₂OH，再进一步氧化成—CH₂

CHO和 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 。氧化产物又相互作用，例如发生酯化，从而产生交联聚合漆膜，已由红外光谱分析（减弱全反射技术）证实有羰基 $>\text{C}=\text{O}$ 的峰存在。这种有再生能力的表面膜，特别当上面再有液态的油膜时，有利于减低摩擦和磨损。

甲基硅油或 $m \leq 6$ 的长链烷基硅油在较高温度下也生成这种膜，但因油的粘度特性不利于弹性流体润滑，所成的膜容易被磨掉，所以润滑性还是不好。三氟丙基硅油中电负性很大的氟原子会促使邻近的亚甲基受到氧化，比较容易分解交联形成低剪切的聚合物膜：



另一种膜是由硅油的 $\text{Si}-\text{O}$ 键与金属表面相互作用而形成的，如图Ⅶ—8所示⁽¹⁾。甲基硅油、甲基苯基硅油和甲



图Ⅶ—8 金属表面上沉积的硅氧烷膜

(1) Wear15.14 3—148 (1970)

基氯苯基硅油虽在180°C不被氧化，但却能在软钢表面形成蓝色的膜层，用红外光谱技术发现有由于Si—O键的特殊吸收峰，经溶剂处理后仍表现有畸变了Si—O吸收峰。这种畸变只有用Si—O键与金属表面发生了作用来解释。这种膜的形成与金属表面氧化的难易程度有关，膜的厚度与所用硅油的分子形状有密切关系。

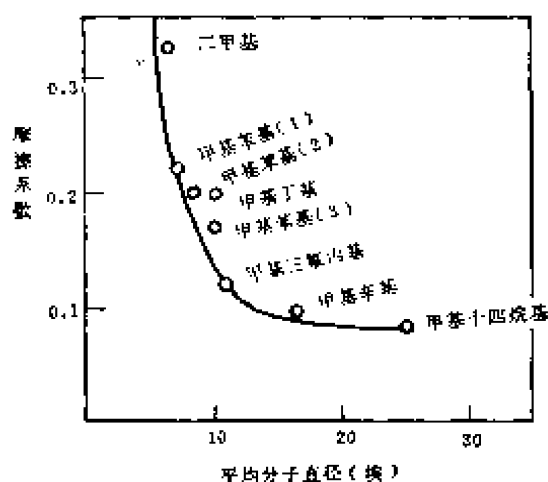


图 VII—9 摩擦系数与平均分子直径的关系

还有人假定长链烷基硅油的润滑性是由于其分子体积很大和分子纠缠在一起，能够形成较厚的润滑膜。有人发现摩擦系数与粘度的压力系数之间没有关系，而与平均分子直径有密切关系，如图 VII—9 所示。

由于每种硅油都含有 Si—CH₃ 基团，曾试图用减弱全反射红外光谱技术测定 Si—CH₃ 吸收峰的面积作为薄膜厚度的一种量度，结果每种油之间的比例与平均分子直径之间的比例相一致，如表 VII—25。

由上看来，影响弹性流体润滑的粘度特性，氧化分解交联的难易，分子的大小和形状，与金属表面的相互作用等等都是影响硅油润滑性的因素。有些问题目前尚不清楚，例如长链烷基硅油为什么在 8 个碳时润滑性最好？这有待进一步的研究。

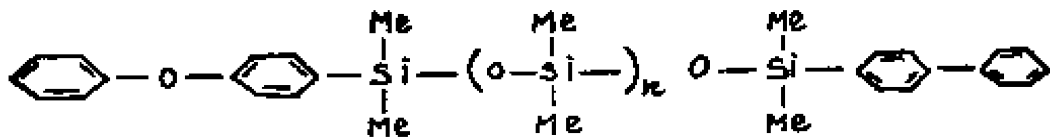
表 VI—25

所用硅油	Si-CH ₃ 峰的面积	比值	平均分子直径(埃)	平均分子直径的比值
二甲基	1.5	1.0	5.9	1.0
基甲苯基	1.8	1.2	7.5	1.26
甲基氯苯基	2.5	1.7	9.1	1.5
甲基—正—辛基	4.75	3.17	16.8	2.85
甲基—正—十四烷基	6.4	4.27	26.1	4.4

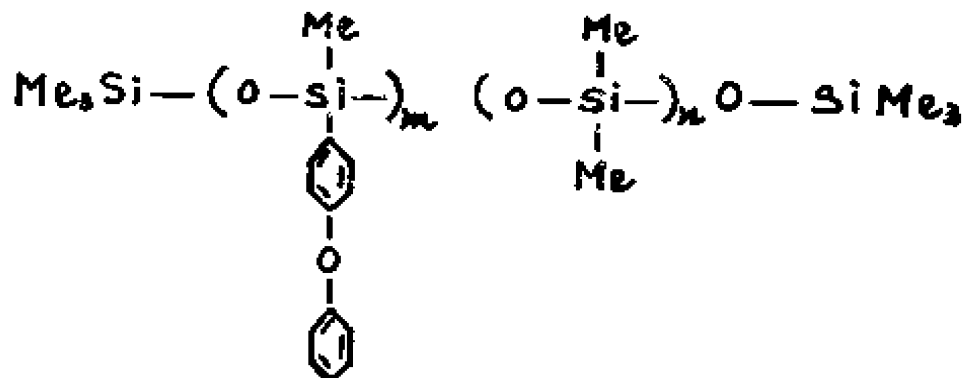
八 含苯醚基的硅油

我国科研工作者⁽¹⁾还合成和试验了苯醚基甲基硅油,苯醚基基团可以在链端或链侧,

在链端

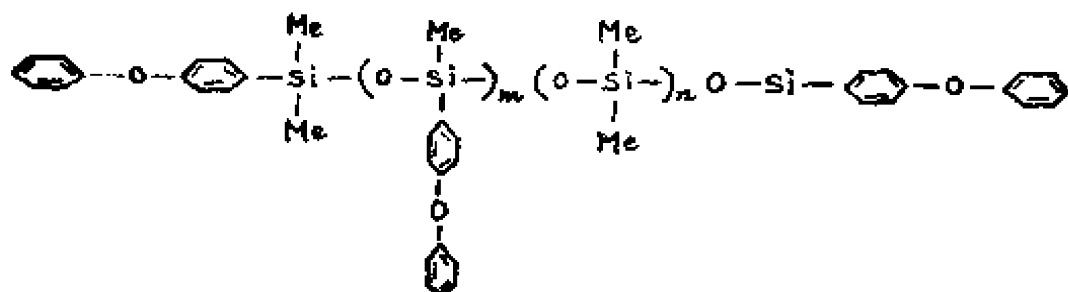


在链侧



(1) 金道森, 俞贤运, 于永忠等, 中国科学院兰州化学物理研究所未发表资料 (1962)

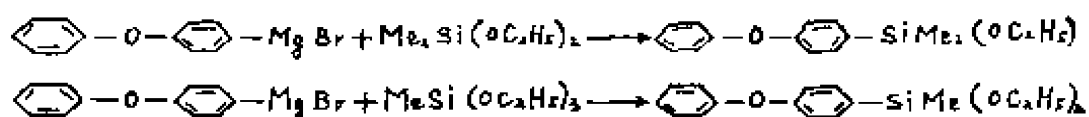
链端链侧同时存在



合成这类结构的硅油的单体除甲基单体以外，还使用了甲基苯醚基乙氧基硅烷，如



它们是按下列反应获得的：



几种新型苯醚基硅油的物理性质列于表Ⅶ—26中，其中的
 $M = \text{Me}_3\text{SiO}^{1/2}$, $Mp' = \text{Me}_2(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4)\text{SiO}^{1/2}$,
 $D = \text{Me}_2\text{SiO}$, $Dp' = \text{Me}(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4)\text{SiO}$

在硅珩中引入苯醚基基团的目的是为了提高硅油的热稳定性和热氧化稳定性，因聚苯醚的热氧化稳定性很好，从试验结果看苯醚基硅油是提高了热稳定性，特别是成胶试验中有突出的效果，如表Ⅶ—27所示。从成胶试验的结果看，苯醚基基团在链端有利于提高热氧化稳定性，但凝固点有所增高。

表 VI—26 苯醚基硅油的性质

硅油	粘度, CS			粘温性 V _{50°C} -V _{100°C} V _{50°C}	凝固点, °C	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
	-40°C	50°C	100°C				
MD ₃₃ M	454	50.40	24.58	0.5122	-98	0.9676	1.4047
MD ₃₀ D' _P M	1101	79.59	36.59	0.5402	-94	0.9929	1.4222
M' _P D ₂₉ M' _P	608.3	23.09	10.46	0.5470	-78	1.0109	1.4552
M' _P D ₁₁ D' _P M' _P	698.4- ²⁰	25.72	9.40	0.6346	-54	1.0310	1.4957
M' _P D ₁₅ (D' _P) ₂ M' _P	2054- ²⁰	40.20	13.55	0.6685	-42	1.0721	1.5060

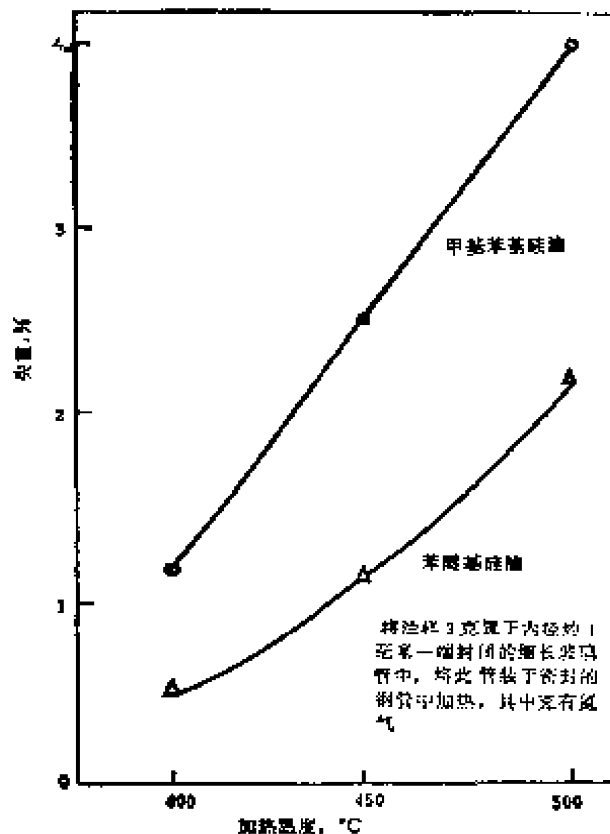
表 VI—27 苯醚基硅油的热稳定性

硅油	稳定性试验 (N ₂ , 3g 油, 5小时) 失重%			成胶试验 (270°C, 3ml空气/3克油, 分) 时间, 小时
	400°C	450°C	500°C	
MD ₃₃ M	6.69	24.05	61.26	17
MD ₃₀ D' _P M	6.59	18.69	42.78	126
M' _P D ₂₉ M' _P	7.0	17.6	45.5	>400
M' _P D ₁₁ D' _P M' _P	2.91	13.7	14.79	>400
M' _P D ₁₅ (D' _P) ₂ M' _P	1.07	5.05	16.04	>400

甲基苯基硅油与甲基苯醚基硅油进行比较, 后者的热稳

定性也有所提高，结果如图Ⅶ—10所示。

苯醚基硅油适宜于用作耐高温氧化的润滑剂和传热介质。



图Ⅶ—10 苯醚基硅油与甲基苯基硅油热稳定性试验中分解失重的比较

九 硅油与其它油的掺合

前面提到结构类型相同而聚合度不同的甲基硅油可以用混合的方法把两种不同粘度的硅油配在一起得到一定粘度的甲基硅油，从而可配制一系列粘度数值的商品。一系列粘度不同的甲基低苯基硅油商品也是用上法配制得到的。

结构类型不同的硅油受溶解性的限制，不能任意混合，

如甲基硅油和高苯基硅油就难以互溶，不能混合。近年来有人把甲基硅油混入到甲基低苯基硅油中以改善其低温性。

在实际应用中还广泛使用的是把硅油与其它润滑油混合，其目的是希望尽量保持硅油的优良的低温性，好的粘温性和热稳定性，而提高其润滑性。硅酸酯与其它润滑油混合还可改善其水解稳定性。

乙基硅油与矿物油混合，广泛应用于 OKB 系列的仪表油中。甲基或乙基硅油与双酯互溶性好，可以配制一系列混合液，用作润滑油和阻尼液，使用在需要低温操作、润滑性能良好、温度不太高的工作条件。

硅油与三羟甲基丙烷的酯混合后，有好的润滑性、低温性、且热稳定性可达 204°C ，此油用作压缩机油、液压油、仪表油以及润滑脂基油等。

硅酸酯与双酯混合后性能很好，已配制成一种首先得到应用的高温液压油，其性能符合规格 MIL-H-8446，操作温度为 -54°C 到 204°C 。

二聚硅酸酯与三羟甲基丙烷酯混合，操作温度为 -54°C ~ 288°C 。近年来有人用同体积的二聚硅酸酯异 $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{OSi})_2$ 〔 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Bu}$ 〕₂与己二酸酯（ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_{13}\text{H}_{27}$ —异）₂混合，所得混合液低温粘度小，粘度指数高，耐负荷大，性能符合规格 D.E.R.D.2487，用作涡轮喷气发动机润滑剂及 B-70 轰炸机的液压油。(1)

硅油与硅酸酯混合，硅油是高粘度的甲基苯基硅油，粘度 $5,000\sim 25,000\text{CS}$ ，在混合液中含量 $2\sim 10\%$ ，硅酸酯是含 $\text{C}_4\text{—C}_9$ 烷氧基的四聚硅酸酯，含量 $90\sim 98\%$ 。所得混合

(1) Brit.1081,345 (1967)

物有好的粘温性，剪切稳定性以及热和水解稳定性，可用作高温液压油⁽¹⁾。

最近又有将硅油与磷酸酯混合以改善硅油的润滑性，例如35%体积的甲基苯基硅油与65%体积的甲酚基二苯基磷酸酯（或三甲酚基磷酸酯）混合可得润滑性显著提高但低温性下降的润滑油⁽²⁾。

甲基苯基硅油与间位聚五苯醚（或六苯醚）混合，可使低温性超过聚苯醚，润滑性、热氧化稳定性超过硅油的混合液体。

(1) U.S. 3,146,206 (1964)

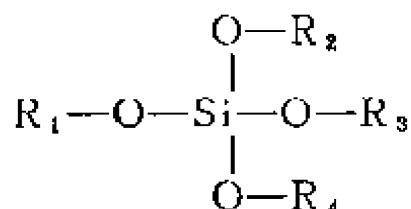
(2) E.D. Brown, u.s. 3,479,290 (1969)

第八章 硅酸酯类油

一 导 言

硅酸酯的化学历史是悠久的，早在1846年就已制出了原硅酸乙酯，关于硅酸酯的早期工作，1943年波斯特（Post）⁽¹⁾有专著记载，但这类化合物得到实际应用和作为合成润滑剂进行深入的研究，却是比较新近的事。现在文献中已有许多关于硅酸酯（包括烷基和芳基硅酸酯）的制备和对于多种用途进行试验的实例。

原硅酸酯可以看作是原硅酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 与醇或酚的反应产物，其结构式可如下表示：



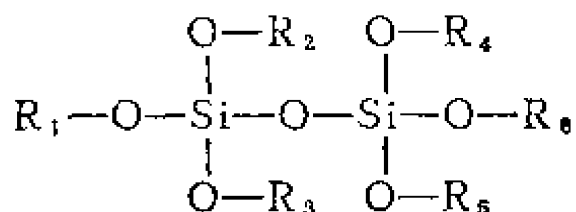
式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、代表有机基团。这些基团可以是相同的或不同的。

最熟知的原硅酸酯是四烷基、四芳基及混合烷基芳基原硅酸酯。上述这些有机基团上还可以带取代基如氯、硝基、氟、烷氧基、烷硫基等基团。

(1) Post, H. W., "The Chemistry of the Aliphatic Orthoesters,"
New York, Reinhold Publishing Corp. (1943)

原硅酸酯又可以称为四烷氧基硅烷或四芳氧基硅烷。这种命名法清楚地指出了含碳—氧—硅键的硅酸酯与含碳—硅键的四烷基或四芳基硅烷的区别。这两类化合物在性质方面是有相当大差别的。当然，在同一分子中同时含有两种类型的键的化合物也是有的，如二乙氧基二乙基硅烷 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 。有机硅氧烷或硅珞也含有碳—硅键，其性质也与硅酸酯类很有差别。本章讨论的只是含有碳—氧—硅键的化合物。

除了原硅酸酯以外，有时被称为“二聚硅酸酯”的一类化合物也将在本章讨论。它们的结构式是：



正确地称呼这些化合物应叫做六烷氧基或六芳氧基二硅氧烷。R基团差不多可以是任何有机基，可以是相同的，也可以是不同的。已经知道有其中硅原子通过氧相连的含三、四或更多个硅原子的这类化合物。含碳—氧—硅键的二硅氧烷在许多性质方面类似于原硅酸酯，因此，和原硅酸酯在一起，也将包括这类二硅氧烷，并且，将这两种化合物统称为“硅酸酯”。

硅酸酯的物理及化学性质在相当大的程度上取决于分子中有机基的性质。本章介绍原硅酸酯与二硅氧烷的制备化学，由于结构改变而引起的性质变化，以及某些应用。

硅酸酯具有适宜的物理性质，如果匆忙地给以评价，可能认为它是一类比较突出的合成润滑剂，但由于它的水解不

稳定性而使其应用受到了限制。这类化合物的重要优点是有很好的热稳定性，在加入抗氧剂时，它们在相当长期的工作温度为 204°C (400°F) 至 260°C (500°F)。硅酸酯可以得到各种不同的粘度范围，多数具有突出的粘温特性和宽的液态范围。它们的挥发性低，润滑性虽不突出但还算可以。硅酸酯虽然是一种好溶剂，但却对大多数塑料及合成橡胶无不良作用，不过，在升高温度下，长期接触时，有使橡皮变硬的倾向。

硅酸酯最严重的缺点是它们的水解稳定性较差。水与许多硅酸酯密切接触时会引起分解并产生胶质。硅酸酯对热与水的稳定性容易受到不同化学结构的影响。

对硅酸酯的结构与它们的性质之间的相互关系，已做了大量的研究工作，其主要目的是利用它们的高温性质，宽液态范围，使水解不稳定性减到最低限度，以求发展出能在 -54°C (-65°F) 至 204°C (400°F) 温度范围内工作的液压油。这种目的已经达到，现已对这种液体进行工业生产，并找到了工业用途。

硅酸酯的性质，特别是它们的润滑性，抗氧化性及防锈性，能用添加剂予以改进。

硅酸酯在工业上用作热载体，高温液压油，扩散泵油，消振液，电子设备冷却剂，飞机武器润滑剂及特种低挥发性润滑脂的组成成份。此外还提出了许多其它方面的用途，可以预见到其工业应用将会增加。

二 制 备

制备四烷基或四芳基硅酸酯的普通方法是用含一个羟基

基团的有机化合物与某些硅衍生物反应。关于原硅酸酯或二硅氧烷的制造，文献介绍极多，这里不打算作出详尽的文献综述，只是对所涉及的反应及可能制备的硅酸酯的范围作一简单介绍。

(一) 原硅酸酯

制备四烷基或四芳基原硅酸酯的经典方法是醇或酚与四氯化硅反应，如方程式(A)所示：



在这个反应中所使用的醇或酚是多种多样的。它们可以是伯一，仲一或叔醇及其它带取代基的或未带取代基的醇或酚。为了防止付产物氯化氢进一步与醇或酚发生反应，必须不断地将它们从反应混合物中除去。加热，用氮气或空气流吹扫，加入酸吸收剂如氨或胺，是除去氯化氢的常用方法。

伯一，仲一及叔醇都可以按反应式(A)所示的方法来制备四烷基原硅酸酯。用伯醇的反应进行得相当快，没有体验到什么困难。反应可以在液相或气相进行。氨，吡啶或其它胺类均可用作酸吸收剂，氮气流或空气流或者简单的加热都有利于除去氯化氢。相对而言，用仲醇的反应要进行得稍慢些，但是，四(仲烷基)原硅酸酯还是能以好的收率制得。用叔醇反应会出现两个问题，一个问题是叔醇基团体积相当大，除非在一个分子中只加上一个或两个叔醇基团，否则形成硅酸酯是困难的，另一个问题是很容易发生叔醇与付产物氯化氢的反应，转变成叔碳氯化物。因此，用叔醇的反应或者得到低的产率，或者完全不起反应，或者只生成一、二或三取代的氯硅烷。

将叔丁醇，吡啶及甲苯与四氯化硅的混合物在蒸气浴温度下进行处理，得出三取代的氯硅烷，然后再与叔丁醇和钠

一起反应，可以制得四（叔丁基）原硅酸酯。

许多含一个叔烷基基团的化合物已有制备。例如，将氮气通过四氯化硅与仲丁醇的反应混合物以除去氯化氢，将所得的三（仲丁氧基）氯硅烷用水转化成相应的硅醇，再与叔丁基胺反应，即得含有一个叔丁基基团的原硅酸酯。

各种醇的混合物与四氯化硅反应，可以生成烷基原硅酸酯混合物。醇类和酚类的混合物也可以应用。

含一种以上的烷基基团的四烷基硅酸酯的制备，例如二丙基二辛基原硅酸酯，一般用分步反应的方法可以制得。将四氯化硅先与其中一种醇进行处理，生成的烷氧基氯硅烷蒸馏分离出来，再与第二种醇完成反应。在同一分子中含两个或更多的原硅酸酯基团的化合物可用类似的方法从多元醇制得。此外还有人提到用连续法制备这些化合物，如四氯化硅与醇的混合物（包括二元醇如乙二醇， $1,6-C_6H_{12}(OH)_2$ ， $C_{10}H_{18}(OH)_2$ 及一元醇 ROH ，其中 $R = C_4H_9-$ ， $C_6H_{13}-$ ， $2-EtC_6H_{12}-$ 或异- $C_6H_{13}-$ ）进行反应，制得粘度从0.84到493厘沱的硅酸酯。

四氯化硅与酚之间的反应速度较之与醇的反应速度要慢。此一过程必须加热到高温才能完成。除去反应付产物氯化氢的方法类似于烷基衍生物中所使用的方法。

由烷硫基醇，硫醇及环状硫醇，包括环烷族，芳香族及杂环族的衍生物，都可以制备原硅酸酯。

在反应混合物中加入硅胶，活性粘土，漂白土等和活性炭一道，或者单用活性炭，可使反应产物更容易纯化。无论醇或酚与四氯化硅的反应都可以应用这个方法。

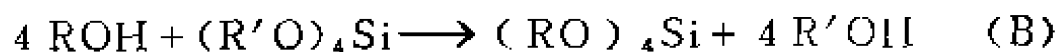
虽然四氯化硅最常用来进行反应（A），但其它含卤素

的硅化合物也可以应用，例如四氯化硅的反应，很容易进行到生成三烷氧基溴硅烷的阶段，然后须用钠醇盐来完成这一反应。醇与四氯化硅在氨存在下也能反应制备原硅酸酯，此外，钠醇盐与四氯化硅反应也能得到硅酸酯。

由二硫化硅与醇或酚的反应也能制得原硅酸酯。用这种技术来制备原硅酸酯，可以不必把二硫化硅分离出来，用硅、二氧化硅和硫的混合物进行反应，然后将反应产物跟醇或酚进行处理即可。

脱水硅酸（二氧化硅）在加压下约在200°C温度下和有碱性物质存在时与醇或醇醚进行醇化反应，生成的水可以用加入烃类溶剂使它形成共沸混合物而不断地除去。上面所有的讨论只包括醇和酚与四氯化硅的反应，而许多其它有机化合物与四氯化硅反应，也能生成原硅酸酯。如从四氯化硅与环氧化合物可以制备含氧的硅酸酯。四氯化硅或其衍生物与混合烷基芳基醚在高温下反应可得到四芳基原硅酸酯。

制备原硅酸酯的另一方法是醇或酚置换四烷基原硅酸酯中的烷基基团，反应方程式（B）如下：



用于这个反应的硅酸酯一般是原硅酸乙酯。别的酯也可以用，只是要求反应中生成的醇比用来作为反应剂的醇或酚有较大的挥发性。几乎所有的醇、酚及取代醇和酚都能发生这个反应。波斯特在专著中对这个反应列举了许多的例子。

可用某些碱性物质作为反应（B）的催化剂，其中包括氧化物，氢氧化物，有机或无机盐以及碱金属。在醇解反应中，应用四异丙基钛酸酯之类的催化剂，能得到高产率和高质量的产品。

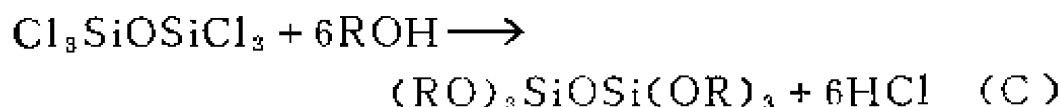
从原硅酸乙酯和醇在碱性催化剂存在下反应，可以制得混合的烷基原硅酸酯，但必须将形成的乙醇不断除去。一般喜欢用的催化剂是金属钠。

正如前面所指出的一样，酚同样可用来进行这类反应以制备四芳基原硅酸酯。含两个硅酸酯基团的分子可以用含两个羟基的酚来制备。

(二) 二 硅 氧 烷

制备二硅氧烷的方法大致类似于制备原硅酸酯所用的方法。已有一篇关于六烷氧基二硅氧烷的制备的综述性文章。(1)

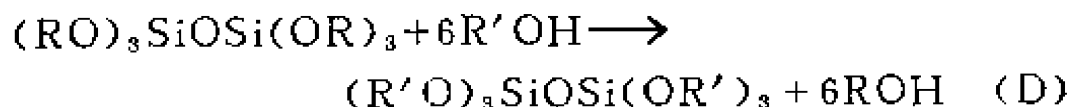
六烷氧基二硅氧烷可以用六氯二硅氧烷与醇来制备，反应方程式如(C)所示：



这一反应非常类似于制备原硅酸酯的反应(A)。

对于这个反应的主要问题是六氯二硅氧烷的制备。文献中提到两种制备方法，一种方法是四氯化硅于900°C在热管中氧化，另一种方法是将氯气和氧气通过加热的硅。在这两种情况下生成的产物都是一系列的混合物，如 Si_2OCl_6 ， $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ 等等，所要得的 Si_2OCl_6 用蒸馏法分离出来。

二硅氧烷也可以用象原硅酸酯一样的置换反应来制备，如反应式(D)所示：



(1) Wright, J.R., Bolt, R.O., Goldschmidt, A. and Abbott, A. D., J. Am. Chem. Soc. 80, 1733 (1958)

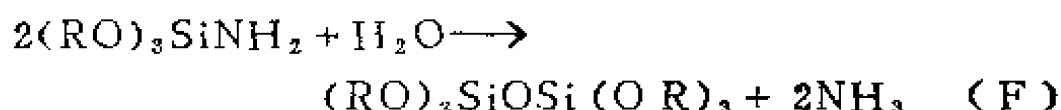
反应剂必须选择这样的醇：所析出的醇的沸点要低于用来置换它的醇的沸点。

六烷氧基二硅氧烷也可以用三烷氧基氯硅烷水解来制备，反应如(E)式所示：



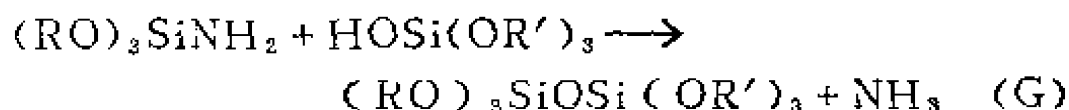
反应是将所需计算量的水溶在如吡啶之类的胺中进行。所以，反应混合物除了氯硅烷以外，还含有作为反应剂的水及用以除去付产物氯化氢的酸吸收剂。据说，三(伯烷氧基)氯硅烷的反应是很顺利的，甚至在水过量时也能以很好的收率生成二硅氧烷，而仲烷基化合物的合成则只能用理论量的水来进行，叔烷氧基氯硅烷在这一反应中只能得到硅醇。反应中所需的水可以用其它方法供给，例如，可以用氟化镍或氟化铜中的结晶水，碱金属或碱土金属氢氧化物的水、醇溶液亦可应用。

另一种满意的制备六烷氧基二硅氧烷的方法如反应式(F)所示：



伯一或仲一烷氧基硅基胺都可以用于这一反应。但必须在碱存在下，这一反应才能进行完全。

不对称的六烷氧基二硅氧烷可以用如反应式(G)的方法来制备：



在这个反应中，R基团可以是伯一或仲一烷基，R'基团可以是仲一烷基。由于在此种反应条件下参加反应的两种

反应物在同类分子之间都不发生缩合，所以，缩合反应的结果只生成所希望得到的不对称二硅氧烷。

也可以用一步法制备聚烷氧基硅氧烷，含 4 到 20 个碳原子的烷基醇与水和四氯化硅的混合物在 -25°C 至 $+100^{\circ}\text{C}$ 下进行处理，可得产物。

上面所列出的反应主要是牵涉到六烷氧基二硅氧烷的制备的，不过，这当中的许多反应，特别是反应式 (C) 和 (D) 也常用来制备六芳氧基二硅氧烷。至于这许多方法中哪一种正好用来制备工业上有供应的产品，文献中很少有资料指明。不过醇和酚与四氯化硅的反应，以及较低级的四烷基原硅酸酯的置换反应，看来对于大规模的工业生产是最经济的。下面的一些化合物已有工业产品，如四乙基原硅酸酯，四-(2-乙基己基)原硅酸酯，四-(2-乙基丁基)原硅酸酯，几种六及八碳的六烷氧基二硅氧烷及某些四芳基原硅酸酯等，后一类化合物通常是一种复杂的混合物，它们是经过适当选择的，以便使产品在室温下为液体。

三 物理性质

硅酸酯的理化性质主要是由连接在硅酸酯结构上的有机基团所决定。由于有机基团的许多不同类型，而使酯的性质有相当大的变化。此外，硅酸酯的某些性质就直接是由于碳—氧—硅键的存在所引起的。在这一节所要讨论的是，由于硅酸酯中有机部份的类型与复杂程度而引起的物理性质的改变。

作为一种合适的应用材料，如合成润滑剂，应当考虑它们所有的物理化学性质及使用特性。原硅酸酯及二硅氧烷作

为合成润滑剂并不具备特别的优越性，不过对于一些特定的用途它们却是非常有价值的。

(一) 物理状态

原硅酸酯的物理状态从极易流动的低沸点液体到具有较高熔点的固体都有。这主要取决于酯的类型，对称性及分子量。

较低分子量的四烷基原硅酸酯与六烷氧基二硅氧烷是流动、有较高沸点的液体。随着分子量的增加其粘度与倾点也增加。

四芳基原硅酸酯与六芳基二硅氧烷是粘性液体，或低熔点的固体，或者是熔点较高的固体。分子中芳基基团的类型变化越大，这些物质越有可能成为液体。现在还没有制得极低倾点的单组份的纯芳基原硅酸酯及二硅氧烷，但用混合物和别的方法可以制得极低倾点的芳基硅酸酯。

(二) 密度与比重

一些代表性的原硅酸酯与二硅氧烷的比重数据列于表Ⅷ—1及Ⅷ—2中。

分子中有机部份只含碳和氢的硅酸酯及二硅氧烷的比重或密度通常小于1。以氟取代氢以后，比重增加。这从表Ⅷ—1及表Ⅷ—2中可以看出。

除了碳链中第一个碳原子上的氢以外，碳链中的全部氢原子为氟所置换的酯及此外再在碳链的末端碳原子上还有一个氢原子的酯都已有所制备。前者称为1,1—二氢氟烷基，后者称为1,1,n—三氢氟烷基。

表 VIII-1 硅酸酯的物理性质

化 合 物	沸 点 C/1mm 20°C/4°C	密 度	粘 度, CS		倾 点, C	
			-54°C	37.8°C/98.9°C		
原 硅 酸 酯:						
四(2-乙基丁基)	154	0.8920	194	3.90	1.54	< -65
四(2-戊基)	106	0.8800	121	2.59	1.10	< -62
叔-丁基三(2-乙基己基)	172	0.8799	1.176	6.20	2.03	< -65
叔-丁基三(2-辛基)	178	0.8689	1.644	6.14	1.92	< -62
叔-丁基三(5-乙基-2-壬基)	200	0.8735	48.645	15.29	3.45	—
二(叔-丁基)二(2-乙基己基)	141	0.8777	1.228	5.56	1.84	< -65
二(叔-戊基)二(2-乙基己基)	162	0.8850	1.204	6.86	2.18	< -65
二(叔-丁基)三(2-戊基)	73	0.8815	354	3.36	1.20	—
三(叔-丁基)二(2-乙基己基)	102	0.8705	1.981	5.46	1.71	< -62
二 硅 氧 烷:						
六 甲 氧 基	—	0.8657	—	—	—	—
六(2-乙基丁氧基)	211	0.9217	560	9.27	3.37	< -65
六(2-辛氧基)	266	0.8933	3.521	12.31	3.49	—
1,3-二(叔-丁氧基)-1,1,3,3-四(2-乙基丁氧基)	182	0.9197	1.225	11.43	3.72	< -62
1,3-二(叔-丁氧基)-1,1,3,3-四(2-乙基己氧基)	208	0.9031	3.348	12.35	3.55	< -65
1,3-二(叔-丁氧基)-1,1,3,3-四(2-戊氧基)	149	0.9168	898	9.44	3.12	< -65
1,1,3,3-四(叔-丁氧基)-1,3-二(2-乙基丁氧基)	160	—	固体	固体	4.88	—

表 VI—2 硅酸酯与氟代同类物的物理性质

化 合 物	沸 点, °C	比 重, t/t°C	折 率		
			-35°C	25°C	85°C
原硅酸酯:					
正—丙基	228/760	0.9158	22.6/4	5.3	1.43
正—1,1,3—三氟丙基	247/762	1.5837	25/25	315	9.22
正—1,1,1—二氟丙基	183/762	1.5838	25/25	12.4	2.26
正—丁基	274/760	0.9130	25/4	9.5	2.20
正—戊基	340/761	0.8933	25/4	23.0	2.30
正—1,1,5—三氟戊基	356/763	1.7281	25/25	1300	21.0
正—己基	356/760	0.8321	21/4	40.0	5.00
正—庚基	398/760	0.8958	25/4	105	7.10
正—1,1,7—三氟庚基	406/764	1.7086	25/25	4900	43.8
正—辛基	414/760	—	—	115	9.70
正—壬基	464/761	—	—	—	16.0
二硅氧烷:					
正—丙氧基	320/760	0.977	20/4	—	2.51
正—1,1,3—三氟丙氧基	306/764	1.5993	25/25	355	18.0
正—1,1,1—二氟丙氧基	290/761	1.6276	25/25	200	9.46
正—丁氧基	356/760	—	—	23.8	3.90
正—戊氧基	435/760	—	—	55.0	6.00
正—1,1,5—三氟戊氧基	425/764	1.7429	25/25	3500	41.8
正—庚基	—	—	—	130	11.0
正—1,1,7—三氟庚氧基	470/764	1.8984	25/25	7500	81.0

a. 全部沸点值是校正过的。

曾经测定许多四烷基原硅酸酯的密度随温度的变化，如表Ⅶ—3 中的数据指出的那样，密度随温度上升而降低。

表Ⅶ—3 四烷基硅酸酯在各种温度下的密度

烷基基团	d _{20.0}	d _{30.0}	d _{40.0}	d _{50.0}
甲 基	1.0320	1.0200	1.0080	0.9957
异 丙 基	0.9056	0.8964	0.8873	0.8789
丁 基	0.8993	0.8908	0.8815	0.8731
异 戊 基	0.8848	0.8767	0.8683	0.8603
正 辛 基	0.8815	0.8743	0.8676	0.8595

(三) 粘 度 特 性

硅酸酯以它们的优异的粘度和粘温特性而著称，对于烷基衍生物来说特别是这样。这些性质再结合其宽的液态范围，引起了人们对这类化合物的很大兴趣。

1. 原硅酸酯

硅酸酯的粘度直接依赖于它们的化学结构。一些烷基原硅酸酯的粘温特性数据列于表Ⅶ—4 中。其它一些粘度数据在表Ⅶ—1 及表Ⅶ—2 中已经列出。这些数据表明，在异构的烷基基团中，链的分枝引起粘度的增加，这种效应在 1—烷基枝链存在时，也就是在仲烷基衍生物中特别明显。一般地说，枝链烷基硅酸酯较直链烷基衍生物的粘度特性要差一些。仲烷基酯的粘度随温度的变化最快。分子量增加时粘度也增加。

2. 六烷氧基二硅氧烷

表Ⅵ—4 烷基原硅酸酯的粘温性质

烷基基团	粘 度, c s			分子量
	37.8°C	98.9°C	-40°C	
正—丁基	1.85	1.04	12.4	320
2—甲基丙基	2.20	1.10	19.4	320
1—甲基丙基	2.14	1.10	18.1	320
正—戊基	2.66	1.28	26.2	376
2—甲基丁基	2.84	1.33	35.7	376
3—甲基丁基	2.80	1.21	34.0	376
1—乙基丙基	3.83	1.55	85.0	376
正—己基	3.78	1.59	57.8	432
2—甲基戊基	4.85	1.83	132	432
2—乙基丁基	4.04	1.67	65.6	432
正—庚基	5.14	1.98	—	488
1—甲基己基	5.30	1.90	1.94	488
1—乙基己基	7.60	2.34	5.50	488
正—辛基	7.12	2.54	—	544
2—乙基己基	6.83	2.36	260	544
3,5,5—三甲基己基	11.40	3.41	695	600
二异丁基甲基	40.0	7.02	—	600
正—癸基	12.1	3.66	—	656
正—十二烷基	18.5	4.90	—	768

一些烷氧基二硅氧烷的粘度数据及与其相类似的烷基原硅酸酯的对比数据列于表Ⅷ—5中。另一些粘度数据已列于表Ⅷ—1及表Ⅷ—2中。

有如原硅酸酯一样，仲烷基基团比起直链伯烷基基团来，引起二硅氧烷的粘度增加及粘温曲线变陡（粘温指数降低）。在某一类型的烷基基团中，增加二硅氧烷的分子量会引起粘度的增加，并伴随着粘度随温度的变化显著降低（增大粘度指数）。应当指出，在指定的一个粘度标准下，二硅氧烷较原硅酸酯具有更好的粘温特性。

硅原子的数目从一增加到二至三个的效应列于表Ⅷ—6

表Ⅷ—5 烷基硅酸酯与二硅氧烷粘度的比较

	粘 度, c s		粘度指数
	98.9°C	37.8°C	
原硅酸酯:			
正—丁基	1.04	1.85	233
正—己基	1.59	3.78	195
正—庚基	1.98	5.14	186
1—乙基戊基	2.34	7.60	138
二硅氧烷:			
正—丁氧基	1.43	3.70	189
正—己氧基	2.16	5.57	195
正—庚氧基	2.81	8.06	203
1—乙基戊氧基	5.76	23.7	173

中，粘度一直增加，但粘度指数增至以六烷氧基二硅氧烷达最高值，随后又下降。

烷基原硅酸酯及二—乙基
己氧基的聚硅酸酯衍生物
表Ⅷ—6

化 合 物 ^a	粘 度, c s		粘度指数
	98.9°C	37.8°C	
$(\text{RO})_4\text{Si}$	2.36	6.83	175
$(\text{RO})_3\text{SiOSi}(\text{OR})_3$	4.15	13.00	230
$(\text{RO})_3\text{SiOSi}(\text{OR})_2$ $\text{OSi}(\text{OR})_3$	8.97	30.30	178

a. R = 2—乙基己基

3. 氟代硅酸酯

烷基硅酸酯与它们的氟代类似物的粘度比较数据见表Ⅷ—2。结构的改变对这些含氟硅酸酯在25°C(77°F)时的粘度的影响有如下的规律：链的长度相同时，1, 1—二氟烷基硅酸酯的粘度大约二至四倍于烷基硅酸酯的粘度，而1, 1, n—三氢氟烷基硅酸酯的粘度大约六至十倍于烷基硅酸酯的粘度。由此可见，三氢氟烷基硅酸酯的粘度大大地受到末端碳原子上的氢原子的影响。

(四) 低温性质

四烷基硅酸酯与六烷氧基二硅氧烷的低温特性说明于表

Ⅷ—7 及前面的几个表中。芳基衍生物没有烷基原硅酸酯与二硅氧烷那样的宽液态范围，纯芳基化合物通常在室温是固体或低熔点的固体。但四芳基硅酸酯的沸点是相当高的，这些特殊材料由于它们在高温时有低的挥发性及热稳定性，作为热载体得到了很多的应用。

(五) 挥发性

硅酸酯具有很高的沸点，因此，它们在大多数使用温度下具有低的挥发性。

表Ⅷ—7 中有一栏列出了要获得 2 mm 的蒸气压需要多高的温度。硅酸酯的低挥发性从表Ⅷ—8 中所列的一系列化合物的沸点也能得到进一步证明。一种 760mm 下的沸点算法，即方程式 $B.P. (^{\circ}C) = 230.14 \sqrt[3]{BPN} - 543$ 已扩大应用于四烷基原硅酸酯及六烷氧基二硅氧烷，式中 B.P. 代表沸点，BPN 代表沸点数。应用于原硅酸酯及二硅氧烷时，各个原子或基团的沸点数必须进行修正。实践证明，这个方法是比较准确的⁽¹⁾。

(六) 热传导性

合成润滑剂的热传导性质是很重要的，因为润滑剂的功能之一就是散热，此外硅酸酯的一种重要用途是作为热传导系统中的热载体。文献中关于硅酸酯的热传导数据报导不多，表Ⅷ—9 列出了一些比热及导热系数。

(1) Wright, J.R., J. Chem. and Eng. Data, 5, 206 (1960)

表Ⅷ-7 硅酸酯的粘度——挥发性

硅酸酯	粘 度, c s			蒸气压为2mm 的温 度 °C	闪 点 °C
	-54°C	-40°C	37.8°C		
四(2-丁基)硅酸酯	57	17.9	2.09	94	79
四(2-甲基丁基)硅酸酯	95	36	2.81	136	141
四(2-乙基丁基)硅酸酯	204	67	3.94	176	163
四(2-乙基己基)硅酸酯	1320	316	6.95	213	199
六(2-甲基丁氧基)二硅氧烷	230	86	5.80	174	—
六(2-乙基丁氧基)二硅氧烷	621	204	9.40	193	199
六(2-乙基己氧基)二硅氧烷	3047	576	13.2	266	238

表Ⅵ—8

硅酸酯的沸点

化 合 物	沸 点, 1mmHg	
	°C	°F
四(乙基)硅酸酯	168(760mmHg)	335(760mmHg)
四(戊基)硅酸酯	121—124	250—255
四(2-乙基丁基) 硅酸酯	163—166	325—330
四(2-辛基)硅酸酯	204—207	400—405
四(2-乙基己基) 硅酸酯	192—193	378—380
四(2-丁氧基乙基) 硅酸酯	224—226	435—438
六(2-丙氧基)二硅 氧烷	95—97	203—207
六(2-甲基丁氧基) 二硅氧烷	183—186	362—367
六(2-乙基丁氧基) 二硅氧烷	213—216	416—427

(七) 毒 性

原硅酸酯与二硅氧烷的毒性变化范围很宽, 从几乎完全无害到相当有毒的都有。对于每一种原硅酸酯或二硅氧烷的毒性, 在这里不打算予以评述。应用这类物质时须参考其它专著以便采取正确的预防措施。

表 VII-9 原硅酸酯的热传导特性

化合物及温度		比 热 (卡/克/°C)	导热系数, $K \times 10^5$ (卡/秒/cm ² /°C/cm)
°C	°F		
四乙基硅酸酯:			
10	50	0.465	—
20	68	0.470	—
28	82	—	30.3
40	104	0.475	—
65	140	0.490	—
80	176	0.515	34.4(81°C)
100	212	0.560	—
四(2-乙基己基)硅酸酯:			
28	82	—	31.9
81	178	—	30.7
四(甲基苯基)硅酸酯:			
18	64	0.438	—
253	488	0.966	—

四 使用性能

(一) 水解稳定性

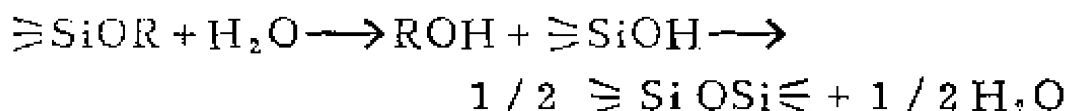
硅酸酯作为合成润滑剂或工作液, 存在的问题之一就是它们的水解稳定性较差。

硅酸酯可以看成是硅酸与醇或酚的反应产物, 加入水可以使反应逆向进行。硅酸酯完全水解时生成凝胶, 如果在高温下应用, 则最后形成二氧化硅。这种固体物质可能具有磨

粒性，也可能形成很细的粒度而不存在真正的磨粒性；生成的醇或酚，可能存留于反应产物中，如果温度够高的话，也可能蒸发掉。

酯的水解是一种熟知的现象，而并不限于硅酸酯。各类酯的水解稳定性在很大程度上取决于烷基或芳基，也取决于分子中酸的部分。例如，二元羧酸酯对水解是稳定的，磷酸酯只有中等程度的水解稳定性，硅酸酯的水解稳定性则较差，钛酸酯没有或只有很小的抗水解性。

硅酸酯的水解，可能经过下述过程：



由于反应的结果是生成相应的醇或酚与聚硅氧烷，从而改变了液体的性质，并产生不溶性聚合物和二氧化硅的沉淀。硅酸酯的水解在安德里阿诺夫《有机硅化合物》一书中有很好的叙述⁽¹⁾。反应的进行受到水量，硅酸酯的结构，溶剂的存在及反应混合物的酸碱性的影响。

硅酸酯对水解的不稳定程度在很大程度上取决于化学结构。四乙基原硅酸酯在室温即迅速水解，将它曝露于潮湿空气中通常已足以引起成胶现象；增加烷基基团的链长，从乙基到较高级的碳链，会提高它们的抗水解性，含六个或更多个碳原子链的烷基的原硅酸酯通常有相当的抗水解性，这样

(1) К. А. Андрианов, Кремнийорганические Соединения, Госхимиздат, Москва (1955)

K. A. Andrianov, Organic silicon Compounds, State Scientific Technical Publishing house for Chemical Literature, Moscow, (1955) (English Translation)

的原硅酸酯在储油器与大气相连通的液压系统中可作为液压油使用。反之，四芳基原硅酸酯有较大的水解速度，只能用于隔绝潮湿大气的系统中。二硅氧烷一般比具有相同粘度的原硅酸酯的水解稳定性要好。但应当注意到，虽然由于基团的改变使水解稳定性的程度有所变化，而所有含硅—氧—碳链的化合物都能以差不多同样的方式被水解。

对硅酸酯的水解稳定性已进行大量的研究。在 93°C (200°F)时，烷基硅酸酯的水解稳定性有如下的稳定次序：叔烷基 $>$ 仲烷基 $>$ 2-烷基伯烷基 $>$ 直链伯烷基。增大空间位阻对水解稳定性是有益的。叔烷基基团与长链烷基基团在分子中产生空间位阻特别有效，例如对于四烷基原硅酸酯来说，要得到合适的水解稳定性，必须有两个叔烷基基团，对六烷氧基二硅氧烷则必须有四个这样的基团。

水解稳定性的测定是相当困难的，已经提出一种用水或者再加上催化剂如铜来处理硅酸酯的方法，其温度条件必须是要能引起看得出来的变化。许多研究者应用了一种称做“汽水瓶” (beverage—bottle) 的方法⁽¹⁾，即在一个转动的密封瓶中放着被测定的有机物质和水，或者再加上铜之类的催化剂于 93°C (200°F) 经48小时处理，所形成的残渣的量，被试验液体性质的变化，及在有机层与水层所产生的酸量都可用来作为稳定性的量度指标。曾经还提出一种应用巴氏 (Parr) 过氧化物弹的 204°C (400°F) 下水解稳定性的测定法⁽²⁾，与“汽水瓶”法同样，被测试样的一些性能

(1) Military Specification MIL—H—19457 (Ships), Amendment I, Jan., 31 (1957)

变化可用来作为衡量水解稳定性的指标。

由于水解稳定性在很大程度上取决于硅酸酯的化学结构，因而仔细地选择结构可以得到针对某一用途而具有适当水解稳定性的硅酸酯，从而利用它们在其他方面所表现的优越性能。

(二) 热 稳 定 性

硅酸酯的突出性能之一就是它们的热稳定性。一般地说，硅酸酯的热稳定性与相应的有机酯处在相同的程度或稍高一点。例如，四(2-乙基己基)原硅酸酯和二(2-乙基己基)癸二酸酯在抗热分解方面是类似的。

硅酸酯分解的方式很类似于其它的酯。烷基硅酸酯的热分解产物是烯烃与硅酸，硅酸能继续脱水形成二氧化硅。在某些情况下，形成的水能跟剩余的酯进一步反应而生成醇和硅酸。因此烷基硅酸酯热分解的最后产物可能是烯烃、醇及二氧化硅，其量为反应条件所决定。

芳基硅酸酯的分解机理与烷基的不同，主要的有机分解产物是酚类物质。

为了进行比较，把分解温度定义为：在该温度下分解速度能使每秒钟的压力增加达到0.014mmHg。这个温度是在真空下和玻璃器皿中测定的人为规定的数值，可以用于相互比较。如果引伸到其它不同条件的情况，则可能产生错误的结论。

(2) Peeler, R. L. and Kovacich, S. A., Ind. Eng. Chem., 51, 749 (1959)

某些硅酸酯的分解温度数据列于表Ⅷ—10中。

表Ⅷ—10 硅酸酯的分解温度

化 合 物	分 解 温 度	
	C°	°F
四苯基硅酸酯	451	844
四(1-甲基环己基甲基)硅酸酯	361	682
四(2-乙基己基)硅酸酯	336	637
六(2-乙基丁氧基)二氧化硅烷	331	627
二(2-乙基己基)癸二酸酯	274	525

应当说明，四烷基硅酸酯与六烷氧基二硅氧烷的分解点是很相近的。前面叙述过的用除去 β -碳原子上的氢来阻止分解的方法能改善烷基硅酸酯的热稳定性，就如四(1-甲基环己基甲基)硅酸酯的数据所表明的那样。表Ⅷ—10的数据还说明了四芳基原硅酸酯的热稳定性有很大改善。

(三) 氧化稳定性

硅酸酯并不具有突出的氧化稳定性，一般地说，这类物质接触氧的敏感性类似于烃类。但是，硅酸酯的氧化稳定性比较容易用添加剂的方法来改善。最广泛使用的抗氧剂是芳胺类化合物，苯基- α -萘胺对四烷基原硅酸酯特别有效。抗氧剂效率在很大程度上与温度有关。柯尔(Cole)⁽¹⁾与

(1) Cole, J. W., Jr; WADC Technical Report 53-293, Part 2, (1958)

雷斯基维奇 (Ryskiwicz) (1) 已经筛选了许多为了用作硅酸酯的抗氧化剂的化合物。

一些工作者对四烷基硅酸酯的氧化作用进行了广泛研究, 用四戊基硅酸酯的异构体为例, 其稳定次序是: 3-甲基-1-丁基 > 1-戊基 > 2-戊基 > 新戊基 > 3-甲基-2-丁基 > 2-甲基-1-丁基。

硅酸酯在氧化过程中的中间产物是过氧化物。这些过氧化物对四烷基硅酸酯的水解是催化剂, 因此, 水解稳定性与氧化稳定性之间有一定的关系, 这可以解释为什么含某些抗氧化剂的硅酸酯的水解稳定性有所改善的原因。

(四) 润 滑 特 性

一般认为硅酸酯的润滑性平常, 但适当的选择工作条件与结构材料, 它们能够应用于许多要求一定程度润滑性的地方。

用各种改善润滑性的添加剂, 相当容易改善硅酸酯的润滑性, 具体的例子将在使用部分讲到。

润滑作用的基本形式有两种, 即流体润滑 (厚膜) 与边界润滑 (薄膜)。硅酸酯的突出的粘温特性使它作为流体润滑剂很有用处, 但它们并没有突出的边界润滑性能。这些物质在低负荷轴承的边界润滑条件下表现出抗磨性能, 但在更苛刻的边界润滑条件下则表现出很差的抗卡住与抗焊接性质。硅酸酯的这种性质与其对轴承表面的化学活性有关。有

(1) Ryskiwicz, E. E., WADC Technical Report 54-339 Partz (1955)

人提出⁽¹⁾,当这些物质单独的或作为矿物油和酯的添加剂进行试验时,在轴承表面上发生化学反应。一些研究数据表明,这些含硅物质的抗磨性能与含磷抗磨添加剂的机理很类似,这意味着铁和硅的反应形成了一种较低熔点而有延展性的表面膜,这层膜比初始的钢表面对进一步化学反应具有较大的惰性。

由于硅酸酯具有很好的热稳定性,关于这类物质作为高温润滑剂已进行了许多研究工作。一些工作者用一个圆球形的滑子在圆盘上滑动进行试验,用单独的或加有抗氧剂的四(2-乙基己基)硅酸酯试验,一直到271°C(520°F)还没有发现润滑失效的迹象,另一些工作者用这种加抗氧剂的硅酸酯润滑工具钢滚珠轴承时,直到204°C(400°F)还是满意的,但是在更高温度下则失效了。这些结果也表明在测定润滑性能时机械结构的重要性。

总的说来,硅酸酯虽然并不具有突出的润滑性,但却有适当的润滑能力,这使它们成为一种宽温度范围的有用的润滑剂基油,一种工业产品的润滑性数据已列在表Ⅷ-12中。

(五) 腐 蚀 特 性

硅酸酯一般说对金属是没有腐蚀性的,在液压系统中已使用好些年没有发现腐蚀的迹象。但是,还是推荐用具体的金属和硅酸酯在工作条件下进行互容性试验来判断。

(1) Klaus, E. E., Fenske, M. R. and Tewksbury, E. J., WADC Technical Report 55-30, Part Ⅷ (1960)

有一些硅酸酯配方对金属是有一些腐蚀的，这可能是由于添加剂或硅酸酯的有机部分的氧化产物所引起的。硅酸酯与磷酸酯及有机酯的热分解和水解产物是不相同的，它们的产物酸性不大，因此，在磷酸酯及有机酯中存在的某些腐蚀问题在硅酸酯中不会发生。

现已将硅酸酯用作一些防锈组成物的基油，如机关枪润滑剂。硅酸酯本身没有防锈作用，这一性质必须藉添加剂来获得。

(六) 燃 烧 特 性

硅酸酯不能认为是抗着火的液体，应当说，它们在总包的着火性方面类似于烃类化合物。硅酸酯燃烧后的产物中有二氧化硅，以这种方式生成的二氧化硅通常是极细的颗粒，以白烟的形式出现。

某些硅酸酯的闪点和燃点数据列于表Ⅷ—7与表Ⅷ—11中，闪点与燃点相差约 28°C (50°F)，这对烃类物质是典型的。一些硅酸酯的自动着火温度也列于表Ⅷ—11中。

曾用一种喷射法来测定硅酸酯的自动着火温度⁽¹⁾。四(2-乙基己基)硅酸酯的自动着火温度为 191°C (375°F)至 300°C (572°F)，这取决于空气流的速度与液体分散的程度。配制的硅酸酯的自动着火温度曾在大气压下或在减压下进行研究。随着总压力的降低自动着火点有显著降低，增大将液体喷入系统的压力也明显地降低自动着火点。

(1) Frak, C. E., Swarts, D. E. and Mecklenborg, K. T., NACA Technical Note №3117(1954)

表 VII—11 硅酸酯的可燃性

化 合 物	闪点°C	燃点°C	自动着火 温度°C
四乙基硅酸酯	52	/	235
四(正—丙基)硅酸酯	/	/	285
四(正—丁基)硅酸酯	/	/	240
四(2—丁基)硅酸酯	52	/	299
四(异—丁基)硅酸酯	/	/	321
四(正—戊基)硅酸酯	/	/	343
四(2—乙基丁基)硅酸酯	168	188	374
四(正—己基)硅酸酯	179	207	/
四(2—乙基己基)硅酸酯	191	232	399
四(正—辛基)硅酸酯	204	257	/
四苯基硅酸酯	/	/	432
六(2—乙基丁氧基)二 硅氧烷	199	/	393
六(2—乙基己氧基)二 硅氧烷	213	252	/

(七) 溶 解 特 性

一般地说, 硅酸酯是相当好的溶剂, 但有些硅酸酯并不容易与其它溶剂互溶。硅酸酯对许多塑料和合成橡胶不起溶解作用, 但在升高温度长期接触后, 有使大多数配制橡胶变硬的倾向。通常, 与烃类液体有互容性的那些物质与原硅酸酯或二硅氧烷也是相互容的。不过, 不应未经试验就假定有互容性, 在每一特定的具体情况下应对系统组件与液体间的互容性进行试验。

（八）添加剂感受性

在石油及合成油中，广泛应用加入少量各种添加剂来改善工作液或润滑剂的使用性能的方法。硅酸酯的良好溶剂性，使得有广泛范围的各种添加剂能与它们配合应用。不过应当指出，添加剂可能在某种液体中表现出一定的添加剂功能，而在另一种液体中则不一定能表现出同样的功能。

文献中记载了许多在硅酸酯中使用的粘度指数增进剂、防锈剂、润滑性改进剂、抗泡剂、橡皮膨胀添加剂、抗氧剂及其它的添加剂。

五 用 途

近年来，硅酸酯与六烷氧基二硅氧烷已得到实际应用。从科技文献中发表的有关这类化合物的文章的数目，可以看出关于它们的研究及应用受到人们相当大的注意。虽然提出的用途多半并不是作为合成润滑剂，但其中很多应用也要求具有一定的润滑能力。我们在这里介绍的也只限于这一类型的应用。

在工业上，硅酸酯已在高温热载体，宽温度范围的液压油，减震液，电子设备冷却剂及自动武器润滑剂等方面得到了应用。在一般资料及专利文献中还提出了其它方面的用途。我们在此对一些代表性产品的典型用途作一介绍，以说明硅酸酯用为工作液方面的潜力。

(一) 国外硅酸酯类商品

1. 美国孟山都公司(Monsanto)OS—45液体

早在50年代, 由于飞机和导弹领域中新式武器系统的发展, 引起了对从 -54°C (-65°F)到 $+204^{\circ}\text{C}$ (400°F)的宽温度范围液压油的需要。孟山都OS—45液体是以四烷基原硅酸酯为基础油的液体。对这些液体进行了多方面的应用研究, 发现它们是一种令人满意的液压油。OS—45 III型应用在 204°C (400°F)的范围, OS—45 IV型应用在 288°C (550°F)的范围。这一极限使用温度的提高, 是采用了某种抗氧剂以后达到的, 这种抗氧剂对液体的其它性能影响很小。

OS—45液体所具有的优异热传导特性, 再结合其良好的电性能及优异的液压油特性, 使得OS—45 III型能作为介电冷却剂应用。要求液体冷却体系的飞机、导弹中封装电子系统的发展, 引起了对如OS—45 III型这样的特种液体的需要。1954年以来, 这种液体被称为Coolanol45, 成功地应用于许多部件中。这种部件在武器发射控制、飞机导航, 以及无线电遥测、通讯系统的组件中均有使用。该液体既作为有效的散热冷却剂, 又作为作动和控制系统组件的液压油使用。Coolanol45的性质列于表VII—12中。

2. 欧隆莱特(Oronite)高温液压油8515与8200

大约1952年就开始了 -65 至 204°C 高温液压油的研究。通过大量试验发现, 硅酸酯类最有希望。由于二硅氧烷有特别优良的粘温性, 最后被选用为基油。高温液压油MLO—8200是以六(2—乙基丁氧基)二硅氧烷作为基油, 聚硅氧

表 VII—12

Coolanol45的性质

倾点	低于 -65°C
中和值	最大 0.10
水份	最大 0.10%
闪点, °C	188°C
燃点, °C	221°C
自动着火温度, °C	316°C
比热, 卡/克/°C	
25°C	0.45
60°C	0.48
100°C	0.54
导热系数, $K \times 10^5$ 卡/秒/厘米 ² /°C/厘米	
29°C	33.1
77°C	32.6
150°C	29.0
热膨胀系数, 在 -37至107°C范围内	0.00086/°C
密度, 克/毫升	
225°C	0.747
126°C	0.820
25°C	0.880
0°C	0.910
-35°C	0.936
粘度, c s	
204°C	1.2
98.9°C	3.98
37.8°C	12.16
-54°C	2230
蒸气压, mmHg	
204°C	4.7

续

260°C		40
316°C		362
体积模数, kg/cm ²		1.78 × 10 ⁴
介电强度, 仟伏		
20°C		27.0
50°C		20.1
85°C		18.0
电阻率, 欧姆—厘米		
25°C		9 × 10 ¹⁰
50°C		2.65 × 10 ¹⁰
100°C		1.15 × 10 ¹⁰
介电常数, 功率因数		
频率, 周/秒	介电常数	功率因数%
10 ³	2.65	3.36
10 ⁴	2.65	0.34
10 ⁵	2.65	0.21
10 ⁶	2.65	0.42
10 ⁷	2.64	0.41
10 ⁸	2.63	1.30
10 ⁹	2.48	4.82
四球试验 (磨痕直径, mm)		

续

钢对钢	
75°C, 1小时, 600转/分	
1kg负荷	0.240
40kg负荷	0.840
钢对青铜	
75°C, 1小时, 600转/分	
1kg负荷	0.75
40kg负荷	1.14
腐蚀与氧化, 按MIL—H—8446试验法	
72小时, 204°C	
重量变化, mg/cm ²	
铜	- 0.06
铁	- 0.07
铝	+ 0.02
镁	+ 0.02
银	+ 0.01
液体的蒸发度, %	2.0

烷作为粘度指数增进剂, 并应用了几种如氧化和腐蚀抑制剂之类的添加剂所组成的液体。

在对密封材料进行的试验中, 发现MLO—8200液体对准备用于-54°C至204°C范围的特种橡胶缺乏适当的膨胀性。在这种液体中加入15%的双酯时, 使对橡胶的膨胀增

大到所希望的范围，这种液体称为85/15。这样组成的液体已有商品，称为Oronite8515高温液压油。应当注意，8200液体较8515液体在温度为288°C(550°F)时有较好的稳定性。因此，如果长期使用在204°C以上的話，推荐用8200液体，此时需用金属密封或更新型的耐热橡胶密封。虽然8515液体推荐的使用温度是204°C至232°C，但有报告说短期使用在288°C也是满意的。两种Oronite液体的典型性质列于表Ⅷ—13及表Ⅷ—14中。

Oronite液体现正用在B—58型超音速轰炸机以及X—15研究型飞行器的液压系统中，并对它进行广泛的试验，以便推广应用于飞机与导弹中。其突出的综合性能使得它在别的液体不能应用的条件下有可能进行试验。

3. 四烷基硅酸酯

四(2—乙基己基)硅酸酯与四(2—乙基丁基)硅酸酯已用于配制润滑剂和液压油，并作为热载体应用。这两种硅酸酯的性能数据列于表Ⅷ—15中。它们在水存在时缓慢水解，生成微量的胶状物。加入1%的苯基— α —萘胺(PANA)可以有效地控制水解，含有此种添加剂的四(2—乙基丁基)硅酸酯与四(2—乙基己基)硅酸酯的数据列于表Ⅷ—16中。

4. 军用液体

MIL—H—8446是一种使用温度在-54°C至+204°C范围的高温液压油的美国空军规格，它的基础液为原硅酸酯与二硅氧烷，其要求摘录于表Ⅷ—17中。

规格MIL—L—14107A是关于一种飞机武器润滑剂并以四烷基原硅酸酯为基础的，其要求列于表Ⅷ—18中。规格要求，润滑油必须由烷基原硅酸酯中加入防锈和抗氧添加剂

表 VII-13 Oronite 高温液压油 8200 的典型性质

比重, 20°C	0.932
闪点, °C	202
燃点, °C	232
粘度CS, -54°C	2,296
37.8°C	32.52
98.9°C	11.27
204°C	3.82
中和值	低于0.10
蒸发, 6½小时, 204°C(MIL-L-7808 3 B规格)	22.3
倾点, °C	低于-73
低温稳定性, -54°C, 120小时	通过
蒸气压, 204°C, mmHg	3.0
氧化与腐蚀, 72小时, 204°C	
金属重量变化, mg/cm ²	
铝	0.00
钢	+0.02
铜	+0.03
银	+0.00
粘度变化, %, 98.9°C	-19
中和值, 最后	0.6
残渣, 胶质, 不溶物	无
水解稳定性, 48小时, 93°C	
铜的重量变化, mg/cm ²	+0.01
不溶物	0.05
粘度变化, %, 93°C	-1.0
中和值增大, 油层	0.0
水层	0.0

表 VIII—14

Oronite 高温液压油 8515 典型性质

比重 - 54°C	0.982
16°C	0.939
177°C	0.809
自动着火温度, °C	404
燃点, °C	232
闪点, °C	202
倾点, °C	-73
粘度, CS - 54°C	2357
37.8°C	24.30
98.9°C	8.11
177°C	3.36
204°C	2.64
中和值	低于 0.10
蒸发度, 6 ½ 小时, 177°C 被蒸发的 %	6.1
低温稳定性, 168 小时, -54°C	
胶质	无
结晶	无
固态物	无
蒸气压, 177°C, mmHg	0.6
204°C, mmHg	3.0
氧化与腐蚀, 72 小时, 204°C	

续

金属重量变化, mg/cm^2	
铝	0.00
钢	+0.01
铜	-0.01
银	0.00
明显腐蚀	无
粘度变化, 98.9°C , %	-22
酸值, 最后	0.8
不溶物	无
水解稳定性, 48小时以后, 93°C	
铜的重量变化, mg/cm^2	+0.01
明显腐蚀	无
不溶物, %	0.04
粘度变化, 37.8°C , %	-0.8
酸值增加, 油层	0.0
吸潮性, 在 49°C 下, 相对湿度100%	
100小时以后水份增加%(重量)	0.05
绝热体积模数, 37.8°C 下	
压力(表压), kg/cm^2	模数, kg/cm^2
0	13,800
211	17,400
352	19,300
剪切稳定性, 音波振动器, 10,000周/秒	
2小时以后为初始粘度的%, 37.8°C	69
比热, 27°C , 卡/克/ $^\circ\text{C}$	0.44
导热系数, 25°C , 卡/秒/厘米 2 / $^\circ\text{C}$ /厘米	34.3×10^{-5}

表 VII—15 四(2-乙基丁基)硅酸酯与四(2-乙基己基)硅酸酯的性质

	四(2-乙基丁基)硅酸酯	四(2-乙基己基)硅酸酯
比重, 20°C/20°C	0.9018	0.8838
折光系数, 20°C, n_D	1.4312	1.4410
表面张力, 20°C 达因/厘米	26.3	26.7
凝固点, 凝成玻璃体, °C	低于-100	低于-90
沸点, °C	238(50mm)	350~370(760mm)
燃点, °C	185	221
粘度, CS, -54°C	207	1,320
37.8°C	3.8	6.08
98.9°C	1.6	2.35
溶解度, 98.9°C		
溶于水中	<0.01%重量	<0.01%重量
水溶于其中	0.07%重量	0.06重量
溶解度, 25°C		
在酮中	易混合	易混合
苯	易混合	易混合
乙醚	易混合	易混合
庚烷	易混合	易混合
甲醇	2.2%重量	3.0%重量
四氯化碳	易混合	易混合
比热, 卡/克/°C		
10°C		0.465
40°C		0.475
65°C		0.490
80°C		0.515
100°C		0.560

续

导热系数, $K \times 10^5$ 卡/秒/厘米 ² /°C/厘米	
10°C	31.4
35°C	30.2
蒸气压, mmHg	
198°C	1
230°C	5
246°C	10

表 VII—16 含 1% PANA 的硅酸酯的水解稳定性

性 质	粘 度 CS 37.8°C	闪点°C	SiO ₂ , 水解失重 重量%	重量%
四(2-乙基丁基)硅酸酯				
原始样品	4.68	168	—	—
在20°C与水搅动以后				
24小时	4.72	179	0.001	0.005
72小时	4.64	168	0.006	0.033
120小时	4.72	177	0.001	0.005
120小时以后总计	—	—	0.008	0.043
在50°C与水搅动以后				
24小时	4.68	166	0.001	0.005
72小时	4.67	177	0.000	0.000
120小时	4.70	163	0.010	0.050
120小时以后总计	—	—	0.011	0.055
四(2-乙基己基)硅酸酯				
原始样品	7.34	202	—	—
在20°C与水搅动以后				
24小时	7.24	213	0.002	0.018
72小时	7.29	199	0.038	0.342
120小时	7.34	188	0.074	0.666
120小时以后总计	—	—	0.114	1.026

表 VIII—17 MIL—H—8446 高温液压油的规格要求

粘度, -54°C	2,500°CS 最大
204°C	2.5CS 最小
倾点	低于 -59°C
蒸气压, 204°C	5mmHg 最大
自动着火温度	371°C 最小
中和值	0.2 最大
橡胶膨胀, 标准“R”料	25 ± 5%
起泡性, 93°C	
油与泡的总值	600ml 最大
消泡时间	600秒 最大
低温稳定性	无胶质或固体物
氧化—腐蚀, 204°C	
金属重量损失	
铜	± 0.4mg/cm ²
铝、钢、银	± 0.2mg/cm ²
粘度变化, 98.9°C	± 20%
试验后金属外观	无凹坑或腐蚀现象
中和值变化	0.5 最大
油的外观	清 亮
水解稳定性, 93°C	
铜—重量变化	0.5mg/cm ² 最大
—外观	无凹坑
酸值—油层变化	0.5 最大
—水层变化	0.5 最大
粘度变化, 98.9°C	± 20%
不溶物	0.5% 最大

表Ⅷ—18 MIL—L—14107A飞机武器润滑油的规格要求

闪点, °C	163 最小
倾点, °C	-59 最大
粘度, CS _{37.8°C}	5.8 最大
-54°C	900 最大
中和值	1.0 最大
蒸发损失, %	3.0 最大
二氧化硅(SiO ₂), %	10.7~12.8
氧化稳定性(168小时, 100°C)	
粘度, CS - 54°C	1,200 最大
中和值增加	0.5 最大
酸价	0.5mg KOH/ 克油 最大
试验后样品重量变化	
铜	± 0.2mg/cm ² 最大
钢	± 0.2mg/cm ² 最大
试验后样品外观	
铜	无凹坑 ^a , 无腐蚀
钢	或明显腐蚀
防潮性, 潮湿箱	在一个相对湿度为95至 100%潮湿箱中, 49°C 400小时应能防腐蚀。
水解稳定性(48小时, 93°C)	
铜的重量变化	0.5mg/cm ² 最大
试验后铜的外观	无坑凹, 无腐蚀或明 显腐蚀
油层	
酸值增加	0.5mg KOH/克油 最大
粘度变化, 98.9°C	± 20%

续

水层	
酸值	0.5mgKOH/克油 最大
不溶物, %	0.5原油重量 最大
贮存稳定性	
低温, -54°C	168小时以后不离析
环境温度, 12°C至32°C	6个月以后不离析
外观	清亮, 均匀, 无游离 的沉积及悬浮物。
标准橡胶“L”的膨胀, %	15.0 最大
200mm M24A1飞机机枪的枪使用性能	满意

a 允许铜表面有轻微变色。

等组成。

飞机的机枪试验, 是首先在常温下(10—37.8°C)进行, 证明润滑剂在此温度下具备有效的润滑作用以后, 将枪冷却至-54°C, 并保持两小时以上, 然后于16°C, 相对湿度为60% (或相当的条件) 下曝放一小时, 将机枪再冷却至-54°C, 保持两小时, 然后在-54°C下进行射击。如果是由于润滑剂引起阻塞或发射速度较原来速度每分钟减少75发子弹以上时, 则认为性能失败。

(二) 国外专利文献中提到的用途

1. 烷基硅酸酯

有一种润滑剂或液压油可以用四烷基原硅酸酯与抗氧剂如有机硒化物或有机碲化物制备。后者应当最少有一个类金

属原子及两个不低于八碳的烷基基团。也可能还包括有其他添加剂。

一种由(异-C₈H₁₇O)₄Si与苯基- α -萘胺(重量0.2%),二月桂基硒(重量0.5%)组成的润滑剂,可提高热氧化稳定性,液相氧化耐受温度为205—230°C,气相氧化达344°C。

一种具有润滑性的液压油要求由四烷基原硅酸酯或六烷氧基二硅氧烷组成。烷基基团应有1至18个碳原子,而二烷基硅氧烷聚合物应有1至15个碳原子的烷基基团,并且其粘度最小在25°C时为1,000CS,以二芳基仲胺作抗氧剂。

具有优良的热和水解稳定性的液压油可以从混合乙基甲基硅油与四烷基原硅酸酯制备,其混合组成大约是1—30%的硅氧烷与99—70%的硅酸酯。硅氧烷可用均聚物或含甲基乙基或苯基的共聚物。

据说在烷基硅酸酯中有含硫的烷基基团可用为润滑剂。由四氯化硅与叔辛硫醇在200°C反应制得的油,粘度指数为183,倾点-54°C(-65°F),闪点207°C(405°F),可以用作涡轮喷气式飞机发动机的润滑剂,用二醇、硫代二醇代替叔辛硫醇也可以。用原硅酸酯与乙二醇在催化剂存在时反应制备的聚硅酸酯,据说可作为合成润滑剂及液压油的添加剂。

为了防止机枪的锈蚀,特别是飞机上的机枪,容易受到飞机上升或下降时温度急剧改变的影响,提出了一种由四烷基原硅酸酯,多价的金属磺酸盐及聚二醇醚组成的润滑剂。

作为切削油应用的产品可以从至少含有8个碳原子的烷基基团的原硅酸酯,或者单用这些酯,或者与其他油制成溶

液或乳化液应用。

2. 烷基芳基硅酸酯

一种不生成胶质和油泥，无毒性，不腐蚀，并且有良好的化学稳定性与较平坦的粘温曲线的液压油是利用甲苯基三异丙基原硅酸酯与聚丙烯酸甲酯的油溶液组成的。

有人提出一种用作热载体的化合物，其中有一至三个烷基基团取代四芳基硅酸酯中的芳基基团。这些物质据说具有低于四芳基硅酸酯或四烷基硅酸酯的水解速度。

至少含有一个大于五碳的烷基基团，其它基团是烷基或芳基的硅酸酯，有人提出把它用作传动液，刹车油，减震液及热载体。

3. 芳基硅酸酯

作为热载体使用至 380°C (716°F) 的四芳基原硅酸酯中加入少量的耐热芳香族化合物可以提高其热稳定性。最适宜的化合物是萘、四氢化萘、联苯及十氢化萘。

四芳基原硅酸酯加入碱性有机物质可以制得热载体，这样的碱性有机物质，能减少水解和硅酸的生成。曾经提出的硅酸酯是四苯基和四甲苯基原硅酸酯，碱性有机物质包括胺，季胺类化合物，吗啉及弱酸与强碱的盐类。

固体芳香基硅酸酯的混合物也被建议用作热载体，据称这种混合物具有比单纯芳香化合物要低的熔点。

4. 含硅酸酯的混合物

两种不同化学类型的化合物混合在一起，常对工作液与润滑剂基础液的性能有所改善。已提出过的有硅酸酯与其它酯类，卤代物，矿物油，硅珩及许多其它类型化合物的混合物。

一种具有宽温度范围并在高温有很好的稳定性的液体润滑剂或兼具液压油与润滑剂双重效用的混合物就是由四烷基原硅酸酯与由一元醇，二元醇和二元羧酸缩合成的复合酯组成的。该混合物中还可以含有聚烷基甲基丙烯酸酯以提高粘度指数与粘度，以及像有机胺或有机硒化物这样的抗氧化剂。

有人说用胺稳定化了的硅酸酯与季戊四醇酯的混合物是一种很好的润滑剂基础液。

一种或多种硅酸酯与至少有一种卤代脂肪族或芳香族有机化合物的混合物可用作液压油，冷冻机的润滑剂及介电液。适合的高度卤化的有机化合物是全氟庚烷，三氟三氯乙烷及高度氯化的联苯。

用邻苯二甲酰氯来酰化的四石蜡烷基酚(tetraparaffin-alkylated phenol)可有效地降低由含腊矿物油与四(枝链烷基)原硅酸酯组成的润滑剂的倾点。

曾经提出一种聚二醇醚与硅酸酯的掺合物作为润滑剂，它们具有良好的粘温性，高温下的低挥发性及抗氧化性，并能赋予优良的抗磨性。聚二醇醚应有400—800的分子量，双(2-乙基己基)聚丙二醇二醚与丁基或仲丁基代甲基聚丙二醇二醚尤其合适。所推荐的硅酸酯包括四烷基原硅酸酯与六烷氧基二硅氧烷，其中的烷基含5个至8个碳原子并带枝链结构。

5. 含硅酸酯的润滑酯

用硅酸酯作基础液已制备出半固体的润滑剂及润滑酯。美国海军研究室有一种牌号为GLT—700—60的润滑酯，它对带MK—7 液压自动送弹装置的MK—12 机枪在正常环境温度与在-54°C下冷—湿热—冷循环下的发射试验及实际飞

行试验中的结果都是满意的。其配方包括选定的双酯、硅酸酯、硅油及防锈剂和抗磨添加剂，这些添加剂也抗乳化，并降低冰的粘附。用锂皂稠化，以保证合适的稠度，同时在 -54°C 下具有很低的粘度。

为了制取一种用于宽温度范围的航空润滑酯，曾打算利用某些六烷氧基二硅氧烷液体作基础油。所用的稠化剂是通过化学反应用3-甲基戊二酸钙盐复盖了的胶体碳酸钙。看来，用基油六(2-乙基丁氧基)二硅氧烷的配方有希望使用在 -73°C 至 163°C ，用基油六(2-乙基己氧基)二硅氧烷的配方有希望使用在 -73°C 至 177°C 。

用碱金属皂稠化单独或混合的原硅酸酯和(或)烷氧基硅氧烷，可以制得润滑酯。例如，四(2-乙基己基)原硅酸酯，硬脂酸锂皂，聚甲基丙烯酸酯类粘度指数增进剂(Acryloid HF-855)与苯基- α -萘胺组成的混合物，被加热至 193°C ，然后迅速冷却，得出一种满意的润滑酯。

从许多方面看，硅珩与硅酸酯这两类油是既有联系，又有区别，性能和用途上可说是“各有千秋”，把它们放在一起比较研究是很有启发性的。

附 表

表一至表四中所列硅油产品的生产厂家为:

1. 上海树脂厂 中国

2. 武汉化工局 中国

3. 道一康宁公司 美国

Dow Corning Corporation, Midland, Michigan,
U.S.A.

4. 通用电气公司 美国

General Electric Co., Waterford, N.Y., U.S.A.

5. 密得兰硅琪公司 英国

Midland Silicones Ltd., Barry, Glamorganshire,
Wales

6. 皇家化学公司 英国

Imperial Chemical Industries Ltd., Ardeer
Factory, Ayrshire, Scotland

7. 拜耳染料公司 西德

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, W, Germany

8. 蒂莪哥德斯密公司 西德

Theo Goldschmidt A.G., Essen, W. Germany

9. 瓦克化学公司 西德

Wacker-Chemie, G.m.b.H., Munich, W.
Germany

10. 汝恩希里茨化学工业公司 东德

VEB-Chemie Werk, Nünchritz

由于资料收集不全, 本表数据可能不甚全面。

附表一 甲基硅

生 产 厂 名	商 品 牌 号	不同温度 下的粘度 CS			粘 温 系 数	比 重 克/厘 米 ³ 25℃	温 度, °C			
		20 °C	25°C	37.8 °C			凝 固 点	流 动 点	沸 点	
									760 mmHg	0.5 mmHg
1	201—10	—	10 ± 10%	—	0.56-0.930 0.58 0.940	-56	—	—	—	
1	201—20	—	20 ± 10%	—	0.58-0.950 0.60 0.960	-60	—	—	—	
1	201—50	—	50 ± 10%	—	0.58-0.955 0.60 0.965	-55	—	—	—	
1	201—100	—	100 ± 8%	—	0.59-0.960 0.61 0.970	-55	—	—	—	
1	201—200	—	200 ± 8%	—	0.61-0.965 0.62 0.975	-50	—	—	—	
1	201—300	—	300 ± %	—	0.61-0.965 0.62 0.975	-50	—	—	—	
1	201—500	—	500 ± %	—	0.61-0.965 0.62 0.975	-50	—	—	—	
1	201—1000	—	1,000 ±5%	—	0.61-0.965 0.62 0.975	-50	—	—	—	
1	202含氢硅油	—	10—50	—	— 0.98 1.10	—	—	—	—	
1	821含氢硅油	—	5—50	—	—	—	—	—	—	
3.5	GC—1107 含氢硅油	—	25	—	0.50 0.98	—	—	—	—	
"	DC-200 0.65	—	0.65	—	0.31 0.761	-68	—	99.5	—	
"	DC-200 1.0	—	1.0	—	0.37 0.818	-86	—	152	—	

油甲基含氢硅油

闪点	加热48小时重量损失%		系数			介电常数 10 ³ 赫兹	比热 卡/克	备注
	150℃	250℃	体膨胀 1℃, β × 10 ⁻⁶	折光率 25℃	导热 10 ⁻⁴ 卡/厘米·秒·度			
>155	—	—	—	1.390- 1.400	—	2.6	—	介质损耗 角正切值 = 1 × 10 ⁻³
>260	—	—	—	1.395- 1.405	—	"	—	
>265	—	—	—	1.400- 1.410	—	"	—	"
>300	—	—	—	1.400- 1.410	—	"	—	"
>300	—	—	—	1.400- 1.410	—	"	—	"
>300	—	—	—	1.400- 1.410	—	"	—	"
>300	—	—	—	1.400- 1.410	—	"	—	"
—	—	—	—	1.394- 1.410	—	—	—	含氮量0.8- 1.4%
—	—	—	—	—	—	—	—	含氮量> 0.1%
127	—	—	—	—	—	—	—	
-1	—	—	1,598	1.3748	2.4	2.18	—	
48	—	—	1,451	1.3822	2.4	2.32	—	

(续)

生产厂名	商品牌号	不同温度下的粘度CS			粘度系数	比重克/厘米 ³ 25℃	温度, °C			
		20℃	25℃	37.8℃			凝固点	流动点	沸点	
									760 mmHg	0.5 mmHg
3,5	DC-200 1.5	—	1.5	—	0.46	0.852	-76	—	192	—
	DC-200 2.0	—	2.0	—	0.48	0.871	-84	—	230	—
	DC-200 3.0	—	3.0	—	0.51	0.896	-70	-65	—	70-100
	DC-200 5.0	—	5.0	—	0.55	0.918	-70	-65	—	120-160
	DC-200 10	—	10	—	0.57	0.940	-67	-65	—	200
	DC-200 20	—	20	—	0.59	0.950	-60	-60	—	200
	DC-200 50	—	50	—	0.59	0.955	-55	-55	—	250
	DC-200 100	—	100	—	0.60	0.968	—	-55	—	—
	DC-200 200	—	200	—	0.62	0.971	—	-53	—	—
	DC-200 350	—	350	—	0.62	0.972	—	-50	—	—
	DC-200 500	—	500	—	0.62	0.972	—	-50	—	—
	DC-200 1000	—	1,000	—	0.62	0.973	—	-50	—	—
DC-200 12500	—	12,500	—	0.58	0.973	-46	—	—	—	

前)

闪点	加热48小时重量损失%		系数			介电常数 10 ³ 赫兹	比热 卡/克	备注
	150℃	250℃	体膨胀 1℃, $\beta \times 10^{-6}$	折光率 25℃	导热 10 ⁻⁴ 卡/厘米· 秒·度			
71	—	—	1312	1.3872	2.5	2.40	—	
80	—	—	1247	1.3902	2.6	2.46	—	
101	—	—	1170	1.394	2.7	2.52	—	
135	—	—	1095	1.397	2.8	2.58	—	
163	—	—	1035	1.399	3.2	2.65	—	
271	—	—	1025	1.400	3.4	2.68	—	
214	—	—	1000	1.402	3.6	2.72	—	
316	—	2	969	1.4030	3.7	2.74	—	
316	—	2	968	1.4031	3.7	2.74	—	
316	—	2	966	1.4032	3.8	2.75	—	
316	—	2	965	1.4033	3.8	2.75	—	
316	—	2	963	1.4035	3.8	2.76	—	
376	—	2	—	1.4035	3.8	2.82	—	

(续)

生 产 厂 名	商 品 牌 号	不同温度 下的粘度 CS		粘 比 重		温 度, °C			
		20 °C	37.8 °C	粘 系 数	比 重 克/厘 米 ³ 25°C	凝 固 点	流 动 点	沸 点	°C
4	DC-200 30000	30, 000	—	0.61	0.973	-44	—	—	—
	GE-9981 -LT-4	—	4	0.520	0.9175 ^a	—	—	—	—
	GE-9981 -LT-10	—	10	0.570	0.942 ^a	-84.4	-90	—	—
	GE-9981 -LT-25	—	25	0.596	0.962 ^a	-84.4	-90	—	—
	GE-9981 -LT-35	—	35	0.600	0.9555 ^a	—	—	—	—
	GE-9981 -LT-50	—	50	0.599	0.970 ^a	84.4	-90	—	—
	GE-9981 -LT-125	—	125	0.604	0.977 ^a	84.4	-90	—	—
	GE-9981- LTNV-20	—	20	0.520	0.9660 ^a	—	—	—	—
	GE-9981- LTNV-70	—	70	0.590	0.9713 ^a	—	—	—	—
	GE-9981 -LTNV -300	—	—	—	—	—	—	—	—
	SF-69	—	6-17	—	0.964- 0.969 ^a	—	—	—	—
	SF-81(40)	—	40	0.57	0.9708 ^a	-84.4	—	—	—
	SF-92	—	200- 350	0.592- 0.596	0.9668- 0.9687 ^a	-62.2	—	—	—

前)

闪点	加热48小时重量损失%		系数			介电常数 10 ³ 赫兹	比热 卡/克	备注
	150℃	250℃	体膨胀 1℃ $\beta \times 10^{-6}$	折光率 25℃	导热 10 ⁻⁴ 卡/厘米·秒·度			
316	—	2	—	1.4035	—	2.77	—	
70	—	—	1063	1.397	—	—	0.471	
—	13.7 ^d	—	—	—	—	—	—	
—	9.7 ^d	—	—	—	—	—	—	
70	—	—	994	1.4024	—	—	0.474	
—	8.2 ^d	—	—	—	—	—	—	
—	7.8 ^d	—	—	—	—	—	—	
288	—	—	956	1.4076	—	—	0.406	
316	—	—	948	1.4039	—	—	0.513	
—	—	—	—	—	—	—	—	
21-26.7	40-50	—	—	—	—	—	—	预防浮游
316	0.5	—	949	—	—	—	0.374 ^{27°C}	
321	0.5	—	961-948	—	—	—	0.368- 0.365	

(续)

生产厂名	商 品 牌 号	不同温度 下的粘度 CS			粘* 温 系 数	比 重 克/厘 米 ³ 25℃	温 度, °C			
		20℃	25℃	37.8 ℃			凝 固 点	流 动 点	沸 点	
									760 mmHg	0.5 mmHg
6	SF-9996 (40)	—	—	40	0.588	0.9643 ^a	-84.4	—	—	—
	SF-9996 (100)	—	—	100	0.59	0.9643 ^a	-62.2	—	—	—
	SF-9996 (300)	—	—	300	0.595	0.9686 ^a	-62.2	—	—	—
	SF-9996 (500)	—	—	500	0.599	0.9688 ^a	—	—	—	—
	SF-9996 (1000)	—	—	1,000	0.599	0.9893 ^a	-62.2	—	—	—
	SF-99-	—	—	14-17	—	0.9852- 0.9879 ^a	—	—	—	—
	F-100-	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	F110 (40)	—	—	4.0	0.586	0.964 ^a	-54	—	—	—
	F110 (100)	—	—	100	0.590	0.965 ^a	-53	—	—	—
	F115 (300)	—	—	300	0.595	0.967 ^a	-49	—	—	—
9	F120 (1000)	—	—	1,000	0.599	0.569 ^a	-49	—	—	—
	F130	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	硅 油									

前)

丙	加热48小时重量损失%		系数			介电常数 10 ³ 赫兹	比热 卡/克	备注
	150 点 ℃	250 ℃	体膨胀 1℃ $\beta \times 10^{-6}$	折光率 25℃	导热 10 ⁻⁴ 卡/厘米·秒·度			
316	0.5	—	980	—	—	—	0.374 ^{27°C}	
320	0.5	—	968	1.4030	—	—	0.370 ^{27°C}	
318	0.5	—	954	1.4034	—	—	0.366 ^{27°C}	
320	—	—	932	1.4035	—	—	0.352	
323	0.5	—	920	1.4036	—	—	—	
—	40	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	
315	—	—	980	1.4022	—	—	0.374 ^{27°C}	
320	—	—	968	1.4030	—	—	0.37 ^{27°C}	
320	—	—	954	1.4034	—	—	0.366 ^{27°C}	
323	—	—	920	1.4036	—	—	0.352 ^{27°C}	
—	—	—	—	—	—	—	—	陶瓷憎水剂粘度达1,000CS

(续)

生产 厂名	商 品 牌 号	不 同 的 温 度 下 的 粘 度 CS			精 ^o 温 系 数	比 重 克/厘 米 ³ 25℃	温 度, ℃				
		20℃	25℃	37.8 ℃			凝 固 点	流 动 点	沸 点 760 mmHg	0.5 mmHg	
7	AK	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	AL;013	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	AH-5	—	5	—	—	—	-80	—	—	—	—
	Bayer40	60	—	—	—	0.961	-62	—	—	—	—
	Bayer100	140	—	—	—	0.966	-53	—	—	—	—
	Bayer300	440	—	—	—	0.970	-49	—	—	—	—
	Bayer500	680	—	—	—	0.969	-49	—	—	—	—
8	Bayer1000	1,400	—	—	—	0.970	-49	—	—	—	—
	5	5	—	—	—	0.917 ^a	此系列	—	—	—	—
	20	20	—	—	—	0.952 ^a	从-40	—	—	—	—
	50	50	—	—	—	0.965 ^a	至-60	—	—	—	—
	100	100	—	—	—	0.969 ^a	—	—	—	—	—
	400	100	—	—	—	0.971 ^a	—	—	—	—	—

前)

闪点	加水损失		系数			介电常数 10 ³ 赫兹	比热 卡/克	备注
	48量%		体膨胀 1℃ B × 10 ⁻⁶	折光率 25℃	导热 10 ⁻⁴ 卡/厘米·秒·度			
	150℃	250℃						
—	—	—	—	—	—	—	—	防止从清漆中析出颜料 介电损失角正切 = 1 × 10 ⁻⁴
—	—	—	—	—	—	—	—	
135	—	—	—	—	—	—	—	
305	—	0.5	—	—	—	2.56 ^e	—	
319	—	0.5	—	—	—	—	—	
320	—	0.5	—	—	—	—	—	
320	—	0.5	—	—	—	—	—	
323	—	0.5	—	—	—	2.59 ^e	—	
300	—	—	—	—	—	—	—	
300	—	—	—	—	—	—	—	
300	—	—	—	—	—	—	—	
300	—	—	—	—	—	—	—	
300	—	—	—	—	—	—	—	

(续)

生 产 厂 名	商 品 牌 号	不 同 的 温 度 下 的 粘 度 CS			粘 温 系 数	比 重 克/厘 米 ³ 25℃	温 度, °C				
		20℃	25 °C	37.8 °C			凝 固 点	流 动 点	沸 点 760 mmHg	沸 点 0.5 mmHg	
											—
10	500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	硅 油	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	OE4018/ 50V	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	OE4018/ 500	—	17	—	0.58	0.948 ^a	—	—	360	110 ^b	—
	OE4018/ 200	200	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	OE4018/ 500	500	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	OE4018/ 1000	1,000	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	OE4018/ 2000	2,000	—	—	—	—	—	—	—	—	—

a. 20℃下的比重;

b. 0.001mmHg下的沸点;

c. 50赫兹与20℃下的介电常数;

d. 71℃下的重量损失;

e. 粘温系数 $V_{37.8^{\circ}\text{C}} - V_{98.9^{\circ}\text{C}} / Y_{37.8^{\circ}\text{C}}$.

前)

闪点	加热48小时重量损失%		系数			介电常数 10 ³ 赫兹	比热 卡/克	备注
	150℃	250℃	体膨胀 1℃ B × 10 ⁻⁶	折光率 250℃	导热 10 ⁻⁴ 卡/厘米·秒·度			
—	—	—	—	—	—	—	—	用于矿物油, 合成树脂, 天然松节油, 肥皂液的消泡剂。
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	
220	—	—	1000	1.402	—	—	0.39	
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	

附表二乙基硅油、

生 产 厂 名	商 品 牌 号	不同温度下的粘度, CS				比 重 20℃
		-60℃	-50℃	20℃	50℃	
2	武汉润滑油 3*	—	—	200-300	—	0.95—1.05
	武汉润滑油 5*	—	—	200-1000	—	0.99—1.02
	武汉润滑油 6*	9,000- 10,500	—	200-275	—	0.99—1.02
	武汉571油	—	—	32-55	16—21	0.92—0.98
	武汉仪表油 4*	—	—	—	17—21	0.96—0.98
	武汉硅液压油	—	不高于 1,200	—	不低于 9.6	0.89—0.95
	武汉示波器油 1型	—	—	250-280	—	—
	武汉示波器油 2型	—	—	475-520	—	—
	武汉示波器油 3型	—	—	90-100	—	—
	武汉示波器油 4型	—	—	100-110	—	—
	武汉示波器油 5型	—	—	32-50	—	—
	武汉示波器油 6型	—	—	10-18	—	—
	武汉示波器油 7型	—	—	1100- 1200	—	—

乙基含氢硅油

温 度℃			PH 值	酸 值 mgKOH/g油	SiO ₂ 含 量 %	机 械 杂 质 % (不超过)	乙 氧 基 含 量 % (不超过)	膨 胀 率 % 70℃ 24小时	腐 蚀
凝 固 点	初 沸 点 760 mmHg	闪 点, 开 杯							
-70	—	>265	5—7	—	58—62	0.03	0.2	0.6-1.8 9035 橡胶	—
-70	—	>250	6—7	—	58—62	无	0.5	—	—
-70	—	250	6—7	—	—	无	—	<2(120 小时) 14 K- 22橡胶	—
>-70	—	>165	—	<0.2	56—60	无	<0.5	—	无
-70	—	>170	6—7	—	56—60	无	0.5	—	无
-60	>230	>120	—	—	—	—	—	—	无
—	—	250	—	—	58—62	—	0.5	—	—
—	—	250	—	—	58—62	—	0.5	—	—
—	—	—	—	—	58—60	—	0.5	—	—
—	—	—	—	—	56—60	—	0.5	—	—
—	—	—	—	—	52—60	—	0.5	—	—
—	—	110- 125	—	—	51—60	—	—	—	—
—	—	250	—	—	58—66	—	—	—	—

续)

生 产 厂 名	商 品 牌 号	不同温度下的粘度,CS				比 重 20℃	
		-60	-50	20℃	50℃		
		℃	℃				
2	武汉示波器油 8 型	—	—	20—28	—	—	
	武汉硅粘合剂	—	—	2400-15000	—	1.07—1.20	
	武汉憎水剂94	—	—	45—200	—	折光1.4210—1.4230	
	武汉憎水剂95	—	—	25—50	—	1.010—1.030	
	武汉绝缘油			粘度CS20℃	比重20℃	温度℃ 凝 固 点 闪 点 点 开 杯	酸 值 mgKOH/g油
	1*	8—12		0.95—0.96	<-60>	110	<0.01
	2*	18—20		0.96—0.97	<-60>	145	<0.01
	3*	45—60		0.97—0.98	<-60>	170	<0.01
	4*	90—110		0.98—0.99	<-60>	200	<0.01
	5*	450—550		1.00—1.02	<-60>	250	<0.01
	15*	120,000—160,000		1.04—1.06	<-60>	250	<0.01

前)

温度℃		PH 值	酸 值 mgKOH/g油	SiO ₂ 含量 %	机械杂质% (不超过)	乙氧基含量% (不超过)	膨胀率 70℃ 小时	腐 蚀
凝 固 点 mm1g	初馏点 760 开杯 点							
—	—	150	—	54—60	—	—	—	—
—	—	—	—	60—67 活化氢含	挥发物在250℃加热1小时不大于1% 聚合时间在250℃下不少于40小时			—
—	—	≤6	—	量1.2-1.42	无	疏水性≤3小时折	—	—
—	—	—	—	—	—	光1.4230-1.4270	—	—
水份, %	击穿强 度, kv/mm	介电常数10 ³ H ₂		介电损耗10 ³ H ₂		体积电阻 Ω—cm		
		20℃	100℃	20℃	100℃	20℃	100℃	
<0.01	>18	2.35—2.45	变化 不大 于 20℃ 时 的 10%	<0.0003	<0.0008	>2.5 ×10 ¹³	>1.0 ×10 ¹³	
<0.01	>18	2.4—2.5		<0.0003	<0.0008	>2.5 ×10 ¹³	>1.0 ×10 ¹³	
<0.01	>18	2.5—2.6		<0.0003	<0.0008	>2.5 ×10 ¹³	>1.0 ×10 ¹³	
<0.01	>15	2.55—2.65		<0.0003	<0.0008	>2.5 ×10 ¹³	>1.0 ×10 ¹³	
<0.01	>15	2.55—2.65		<0.0003	<0.0008	>2.5 ×10 ¹³	>1.0 ×10 ¹³	
<0.01	>15	2.7—2.8		<0.0003	<0.0008	>2.5 ×10 ¹³	>1.0 ×10 ¹³	

附表三 甲基

生 产 厂 名	商 品 牌 号	不同温度下的粘度,CS				粘 温 系 数	比 重 25℃ g/cm ³	凝 固 点
		25℃	100℃ 赛波特秒	100 ℃	300 ℃			
1	250苯甲 基硅油	100—200	—	—	—	—	1.01—1.08	<—45
	255苯甲 基硅油	100—200	—	—	—	—	1.02—1.08	<—40
	274扩散 泵油	38±3	—	—	—	—	1.05—1.08	—
	275苯甲 基硅油	165—185	—	—	—	—	1.095± 0.0005	-16±2
3	DC510	42	—	—	—	0.61	0.986	-70
	DC550	100—150	—	—	—	0.75	1.08	-48
	DC550R (含抗腐蚀剂 的DC550)	100—150	300—400	—	—	0.75	1.08	-48
	DC701	9.2	300—400	—	—	0.66	1.037	-62
	DC702 (扩散泵油)	28	—	2.2	—	0.77	1.071	-36
	DC703 (扩散泵油)	58	—	3.5	0.7	0.81	1.089	-32
	DC704	39	—	6.5	0.9	—	1.066	-38
	DC705	160—165	—	—	—	—	1.095	-15
	DC710	500	1,060	—	—	0.89	1.112	-12

苯基硅油

温 度, °C		闪 点	250°C 加热48 小时重 量损失 %	系 数			介电常数 25°C 10 ³ 赫兹	苯基含量 φ/φ+ Me
沸 点 760 mmHg	0.01 mmHg			体膨胀 1°C B×10 ⁻⁶	折 射 25°C	导热 50°C 10 ⁻⁴ 卡/秒, cm°C		
—	—	>280	—	—	1.460- 1.475	—	—	0.15- 0.17
—	—	>300	(2小 时)<1	—	1.480- 1.495	—	—	0.17
—	—	<210	—	—	1.54- 1.58	—	—	—
—	—	>243	—	—	1.5765- 1.5785	—	—	—
—	—	274	—	—	—	—	—	—
—	—	316	<15	780	1.487	—	2.87	—
—	—	316	<15	780	1.487	—	2.87	—
320	—	—	—	910	1.480	—	—	—
400	160	200	—	860	1.5062	3	—	—
450	190	300	—	800	1.5171	3	—	—
410	(0.1 mmHg) 189	216	—	—	1.5565	—	—	—
254	225/ 0.5	243	—	—	1.5785	—	—	—
—	—	316	<15	710	1.523	—	2.88	—

(续)

生产厂名	商品牌号	不同温度下的粘度, CS				粘温系数	比重 25℃ g/cm ³	凝固点
		25℃	100℃ 赛波特秒	100℃	300℃			
3	DC710R (DC710加抗腐蚀剂)	500	1,060	—	—	0.89	1.112	-12
	DC710G (DC710加胶体石墨)	500	1,060	—	—	0.89	1.112	-12

附表四 甲基氯

生产厂	商品牌号	粘度, CS		
		25℃	204℃	-54℃
4	F-50	40-60	—	—
	F-60(G-60)	60	4.0	3,000

附表五 苏联生

名称	技术标准 ГОСТ, ТУ	牌号	组成
减震液	БТЧЕУ-109-55	АЖ-170	聚烷基含氢硅氮烷溶液(65%)
憎水性液体	—	ТЖЖ-8	

前)

温 度, °C		闪 点	250°C 加热48 小时重 量损失 %	系 数			介电常数 25°C 10 ⁸ 赫兹	苯基含量 φ/φ + Me
点 沸	体膨胀 1°C, B×10 ⁻⁶			折 射 25°C	导热 50°C 10 ⁻⁴ 卡/秒, cm, °C			
760 mmHg	0.01 mmHg	点	%					
—	—	316	<15	710	1.523	—	2.88	—
—	—	316	<15	710	1.523	—	2.88	—

苯基硅油

粘温系数	比重, 25°C	凝 固 点	闪 点	折 光 率
	g/cm ³	°C	°C	25°C
0.60	1.03	-73.3	300	1.424
—	—	<-70	288	—

产的硅油

密度, 20°C	凝固点	闪点	粘度, 20°C	工作温度	应 用
g/cm ³	°C	°C	CS	范围, °C	
0.96—0.99	-60	250	710 [°] -185 ^{5°} C 15,000-40 [°] C	—	用于液压减震器
<1	—	—	—	—	用于处理纸张皮 革, 毛织品, 纺 织品。

(续)

名称	技术标准 ГОСТ, ТУ	牌 号	组 成
阻尼液 示波器 上振 荡器用 的有 机硅液 体 润滑油 "	ТУЕУ—212—61	ГКЖ—10	烷基硅氧烷钠盐
	ТУЕУ—212—61	ГКЖ—12	烷基硅氧烷钠盐
	—	ГКЖ—16	聚烷基硅氧烷溶 液(20%)
	ГОСТ10834—64	ГКЖ—94	$[(C_2H_5Si(H)O)]_x$
	ТУЕУ—124—60	ГКЖ—94(М)	$[(C_2H_5Si(H)O)]_x$
	ГОСТ10887—64	I—IX	$[(C_2H_5)_2SiO]_x$
	ТУМХП2416—54	I—V II	$[(C_2H_5)_2SiO]_x$
	ТУМХП3533—54	Калория-2	$[(C_2H_5)_2SiO]_x$
	ТУМХП2022—49	КРП	$[(C_2H_5)_2SiO]_x$
	ТУМХП4216—55	ОКБ-122-3	聚乙基硅氧烷与 矿物油的混合物
	"	ОКБ-122-4	"
	"	ОКБ-122-5	"
	"	ОКБ-122-14	"
	"	ОКБ-122-16	"
聚甲基硅 氧烷液体	ТУЕУ—230—61	ПМС—5	$[(CH_3)_2SiO]_x$
	ТУП—4—62	ПМС—6	"
	ТУЕУ—230—61	ПМС—10	"
	"	ПМС—20	"
	"	ПМС—50	"
	"	ПМС100-500	"
	"	ПМС 1000— 1500	"

前)

密度, 20℃ g/cm ³	凝固点 ℃	闪点 ℃	粘度, 20℃ CS	工作温度 范围, ℃	应 用
1.2	—	—	1.5—10	—	处理建筑材料, 纺织品
1.2	—	—	—	—	在玻璃板生产中用
—	—	—	—	—	"
0.995—1.003	—	—	45—200	—	万用憎水剂
1.008—1.010	—	—	—	—	处理玻璃, 钢
—	—	110—250 ^b	10—1000 ^b	—60~100	用于阻尼装置中
—	<—60	"	10—1200 ^b	—60~150—200	示波器上的振荡器
0.99—1.02	<—60	7145	—	—60~100	浸渍和浇注用电绝缘液
1.07—1.20	<—60	—	2,400—15,000	250	绝缘液与密封器的油涂层
0.920—0.940	<—65	>160	11—14 ⁵⁰⁰	≧—65	润滑仪表部件
0.940—0.960	<—70	>160	11—14 ⁵⁰⁰	≧—70	"
0.950—0.970	<—70	>170	18—23 ⁵⁰	≧—70	"
0.930—0.950	<—70	>170	22.5—28.5 ⁵⁰⁰	≧—70	"
0.940—0.960	<—70	>170	19—25 ⁵⁰⁰	≧—70	"
<1.00	—60	115	5.0	—	冷却液
<1.00	—60	130	6.0	—	"
<1.00	—60	170	10.0	—	"
<1.00	—60	180	20.0	—	仪表油
<1.00	—60	200	50.0	—	"
—	—60	300	100—500	—	抗泡剂
0.970—0.972	—60	300	1,000—15,000	—	阻层液

(续)

名 称	技 术 标 准 ГОСТ, ТУ	牌 号	组 成
聚甲基苯 基 硅氧烷液 体	ТУЕУ—233—62	ПМС 20000	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$
	—	ПМС 100000	"
	ТУП—9—62	ПМС 250000	"
	ТУП—9—62	ПМС1000000	"
	МРТУ6—02275—63	ПМФС—4	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n \cdot$ $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_m$
	МРТУ6—02275—63	Сополимер 2/300	—
	МРТУ6—02275—63	ФМ—13 22/ 3000	—
	МРТУ6—02275—63	Сополимер №3	—
	—	Сополимер №2	—
	—	ФМ—1322	—
聚乙基硅 氧 烷 液 体	ТУМХП2416—54	№ 2	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_x$
	ТУМХП2416—54	№ 3	"
	"	№ 4	"
	"	№4 прибор- ная	"
	"	№ 5	"
	ТУЕУ—29—53	№ 5а	"
	ТУЕУ—129—56	№ 5л	"
	ТУЕУ—62—54	ВКЖ—94	$[(\text{H}_5)_2\text{SiO}]_x\text{C}_2$
	ТУМХП2337—50	ВПС	聚硅氧烷与矿物油 МВП的混合物

前)

密度, 20℃ g/cm ³	凝固点 ℃	闪点 ℃	粘度, 20℃ CS	工作温度 范围, ℃	应 用
0.973	-40	300	20,000	—	阻尼液
0.973	-50	300	100,000	—	"
0.973	-50	300	250,000	—	"
—	-50	300	1,000,000	—	"
—	-20	300	450—1,000	—	润滑 (脂) 膏
—	-40	300	160—200	—	"
—	-70	300	60—100	—	"
—	-60	280	220—400	—	"
—	-60	200	25—40	—	液体介电质
—	-85	200	25.9	—	"
0.93—0.95	<-60	110	6—12	150—200	润滑油
0.95—0.97	<-60	125	13—32	200	热载体
0.97—0.98	<-60	150	32—55	200	润滑油及(脂)膏
0.96—0.98	<-60	170	42—48	200	仪表的润滑
0.99—1.02	<-60	250	200—1,000	200	浇铸模的润滑 (乳液状)
1.02—1.06	<-50	200	2,100— 2,200 ⁴⁰	200	"
—	—	>230	>150	沸点>250	浇铸模的润滑
0.98—1.0	<-60	—	16—30 ^{50°C}	—	油扩散泵用
0.89—0.95	<-70	>120	10 ⁵⁰ 1100 ⁻⁵⁵⁰	沸点>230	飞机液压系统

(续)

名称	技术标准 ГОСТ, ТУ	牌 号	组 成
润 滑 剂	ГОСТ 10957—64	ПЭС—С—1	$[(C_2H_5)_2SiO]_x$
		ПЭС—С—2	"
四乙氧基 硅烷	ТУМХП1689—49	工业纯	$(C_2H_5O)_4Si$
	ТУЕУ—64—54	纯	"

a 编著者疑原文有误,可能应为 $71.0--185^{50^{\circ}C}$ b 依牌号而定

附表六 苏联生产的几

牌 号	技 术 标 准 ГОСТ, ТУ	介电穿透度	介电损耗角正切值, 不大于
КОЛРИЯ—2	ТУМХП3533—54	2.4	0.0003
ПМС—10<Д>	ТУП—35—63	2.6	0.0008
ФМ—1322	—	2.8	0.0002
ПЭС—Д	ГОСТ10916—64	2.4—2.8	0.0003

a. 电性能指标为 $20^{\circ}C$ 的数据。

附表七 苏联生产的有机

牌 号	技 术 条 件 ТУ	动 力 粘 度 $50^{\circ}C, CS$
ПФМС—1	ТУГКХЕУ—246—62	3.6—4.6
ПФМС—2	"	8.0—13.0
ВКЖ—94А	ТУМХП ЕУ—62—57	13—33
ВКЖ—945	"	16—33

a 所有这些液体的酸值为 $PH = 6 \sim 7$ 。

前)

密度, 20℃ g/cm ³	凝固点 ℃	闪点 ℃	粘度, 20℃ CS	工作温度 范围, ℃	应 用
0.95—1.05	-70	265	220—300 30,000 ⁻⁶⁰	-60—100	润滑金属和橡皮 对金属的摩擦
0.95—1.05	-70	260	190—290 16,000 ⁻⁶⁰	-60—100	
1.10	—	—	5.1	—	精密浇注模的润 滑, 有机合成
1.00	—	—	230—260	—	滤光, 有机合成

种有机硅液介电质^a

体 积 电 阻 Ω-cm, 不小于	击 穿 电 压 kv/mm, 不小于	闪 点, ℃ 不 低 于	凝 固 点, ℃ 不 高 于
2.5 × 10 ¹³	18	145	-60
1 × 10 ¹⁴	6	150	-60
6 × 10 ¹³	20	218	-70
2.5 × 10 ¹⁴	18	150	-60

硅真空泵油的性能^a

以SiO ₂ 换算的 Si含量, %	20℃下的蒸气压 mmHg	0.01mmHg压 力下的沸点	极限真空度, mmHg
53.5—55.0	1 × 10 ⁻⁵ —7 × 10 ⁻⁵	65—75	—
49.7—52.0	5 × 10 ⁻⁶ —7 × 10 ⁻⁷	95—120	2 × 10 ⁻⁶
54.4—56.8	5 × 10 ⁻⁸	120—160	2 × 10 ⁻⁶
54.4—56.8	1 × 10 ⁻⁸ —1 × 10 ⁻⁶	100—150	2 × 10 ⁻⁶ —1 × 10 ⁻⁵

参 考 书 目

- (1) “有机硅高聚物的特性及其应用” 杨冬麟, 杨大海
编著 化学工业出版社 1958年
- (2) “有机硅, 聚氯乙烯及其他塑料” 上海市工业生产比
先进比多快好省展览会化学工业技术交流参考资料 1958年
- (3) “硅有机化合物及其应用” 杨大海, 杨冬麟合编
化学工业出版社 1958年11月
- (4) “硅有机化合物及其应用” A. П. 克列什科夫著
孙载坚译 中国工业出版社 1962年
“Кремнийорганические Соединения в Технике”
А. П. Крешков Москва 1956年
- (5) “矽有机化合物” К. А. 安德里阿诺夫等著
陈演汉译 中国科学院出版
- (6) “有机硅” 上海合成树脂研究所编 1963年
- (7) “合成润滑油” А. И. 金切斯, А. В. 德鲁尼日纳著
朱纯熙, 宋俊林, 徐维塘等译 中国工业出版社 1962年
- (8) “国外合成润滑油和润滑脂工业发展概况” 王
世芳, 王正国编译 中国工业出版社 1965年
- (9) “硅有机化合物分析” А. П. Крешков主编
陈演汉译 科学出版社 1958年
- (10) “Organosilicon Compounds” С. Eaborn著
London 1960年
- (11) “An Introduction to the Chemistry of
silicones” E. G. Rochow著 New York ed. 2 1951年
- (12) “Synthetic Lubricants” Reigh C. Gunderson,

Andrew W.Hart著, New York 1962年

(13) "Silicones and Their uses" Rob Roy
McGregor著 1954年

(14) "Silicones" S.Fordnam, Ph.D.著 London
1960年

(15) "Chemistry and Technology of Silicones"
W.Noll著 New York and London 1968年

(16) "Silicones" R.N.Meals, F.M.Lewis著
New York, 1959年

俄译本:

"Силиконы" Р.Н.Милс, Ф.М.льюис著
Москва 1964年

(17) "Синтез Кремнийорганических Мономеров"
А.Д.Петров, В.Ф.Миронов, В.А.Пономаренко,
Е.А.Чернышев著 Москва 1961年

(18) "Кремнийорганические Соединения"

К.А.Андрианов著 москва 1955年

(19) "けい素树脂"中島功、有我欣司編著 东京 1970年

(20) "润滑油とグソース" 堀口博著 东京 1968年

(21) "Silikony" V.Bažant, V.Chvalovsk ŷ, J.R-
athousk ŷ著Prach 1954年

俄译本:

"Силиконы" В.Бажант, В.Хваловски, И.Рато-
уски著 Москва 1960年

(22) "Справочник Хитика" М,Издательство
«хития» 1967年

