

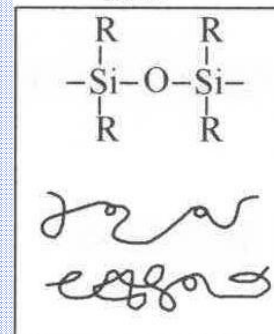
合成润滑油—硅油概述

2012年

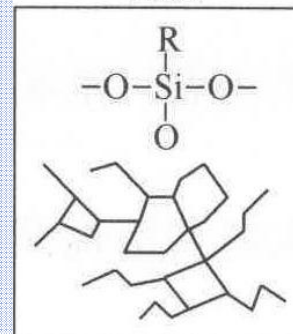
上海纳克润滑技术有限公司 合成基础油事业部

- 定义：聚硅氧烷（又译硅酮、硅有机树脂；俗名有机硅）是含部分有机及部分无机基的广泛一族合成聚合物。它是硅原子与氧原子的交替结构主链。
- 比较典型的结构是一种或多种支链基团接在硅原子上，三氟丙基、苯基、长链烷基及其他有机基团。
- 聚硅氧烷分成三大主类：流体（硅油）、树脂及弹性体

流体



树脂

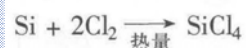


弹性体

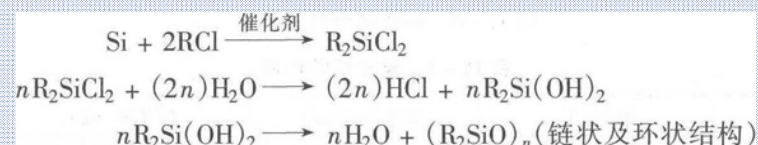


- 有机硅化学始于100年前。英国人Kipping是命名聚硅氧烷的第一人。早在1904年他用格氏试剂合成出许多R- Si-X化合物。20世纪30年代前期随着对合成大分子高聚物科学知识的增长，聚硅氧烷进入了工业发展时期。
- 有机硅最初是用于电气绝缘。1940年美国通用电气公司首次成功开发出制造聚硅氧烷的经济方法。20世纪40年代道康宁和通用电气两公司开始进行硅有机高分子的工业开发。
- 二次大战期间聚硅氧烷起初为军用，接着用于航天工业。
- 二次大战后民用超越了上述应用范围，它包括橡胶模制的胶模剂、防水剂以及油漆、润滑油、抛光剂（蜡）的组分。
- 近年来聚硅氧烷已经从化学上稀有应用发展为许多种产品中广为应用。硅油对解决许多工业难题极富成效，成为一系列新产品中的关键组分。

- 氯化：聚硅氧烷的工业制法先生成氯硅烷中间产物，主要是甲基氯硅烷。

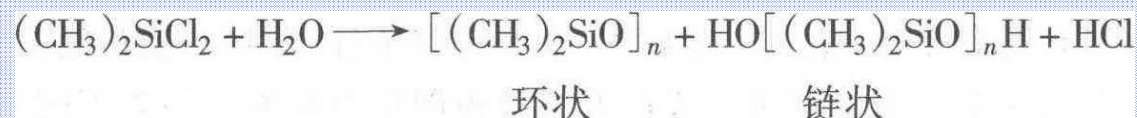


传统格氏试剂制备

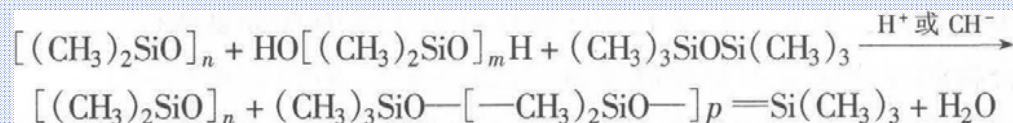


通用电气公司一步法

- 水解：甲基氯硅烷转化为硅油有一个二步法工艺。在水解这一步，二甲基二氯硅烷转化为环状及链状的二甲基硅氧烷。



- 聚合：环状硅氧烷聚合封端得粗油。

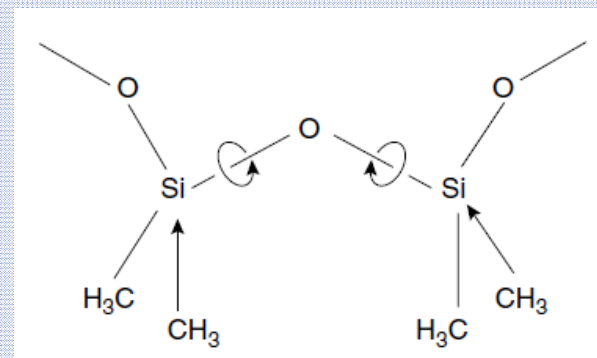


- 蒸馏：蒸馏去除轻馏份后得成品。

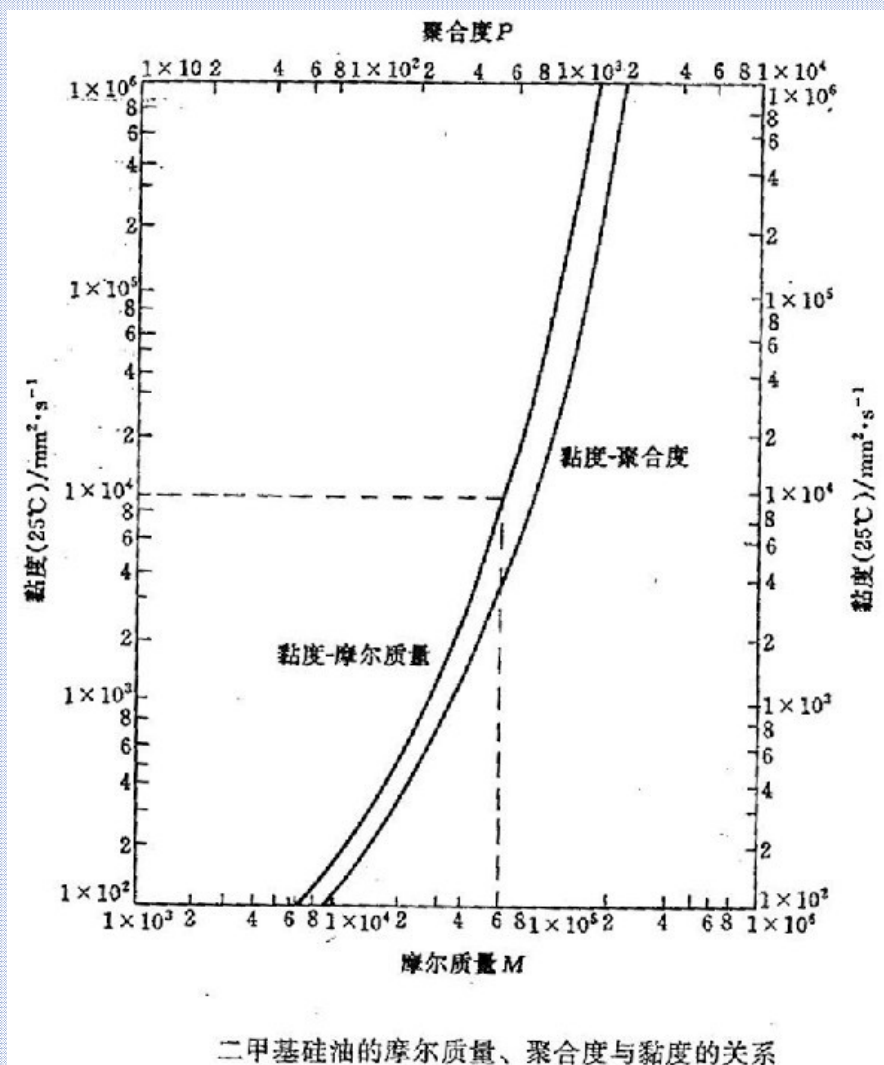
- 聚硅氧烷的术语是“官方”国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)的命名规则，美国化学学会(ACS)的命名规则及常用缩略语的混合体。
- 该术语借用有机化学命名法，把 SiH_4 定义为硅烷，类似于 CH_4 为甲烷。
- 聚合物称为聚有机硅氧烷（与硅有机树脂相比，称呼更富描述性）。
- 根据取代基的不同，名称有所不同。
- 聚甲基硅氧烷(PDMS)是一类主要工业聚合物产品。

CH_4	甲烷	SiH_4	硅烷
H_3CCl	氯甲烷	H_3SiCl	氯硅烷
$(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$	二氯甲烷	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	二甲基二氯硅烷
$\text{H}_2\text{COH}-$	醇	$\text{H}_2\text{SiOH}-$	硅醇
H_3COCH_3	甲醚	$\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$	硅醚

- 硅油的独特性质是因分子沿Si=O及Si-C键轴自由旋转和硅氧烷主链的柔性所引起的。这种自由运动使分子间距拉大，导致分子间引力降低。
- 此类分子结构还可说明结构对其他性能如粘度与温度依从关系微小。
- 较低温度下，硅氧烷链长缩短，R基团产生低分子缠结；随着温度增高，链伸长，主链必须转换R基团分子更紧密的高能位构形。温度引起的分子运动加剧的效应被分子缠结所抵消，故柔性聚硅氧烷的粘度受温度变化的影响远小于刚性烃链分子的流体。
- 最为显著的特点：
 - 表面张力小
 - 粘温性能好
 - 剪切稳定性好



甲基硅油聚合度—粘度关系



甲基硅油粘度与平均摩尔质量的关系:

$$\log V_{25} = 1.34 \log M_w - 3.278$$

($M_w < 30000$)

$$\log V_{25} = 3.7 \log M_w - 13.56$$

($M_w > 30000$)

*V25是25°C的粘度.mPa.s

*Mw是平均摩尔质量

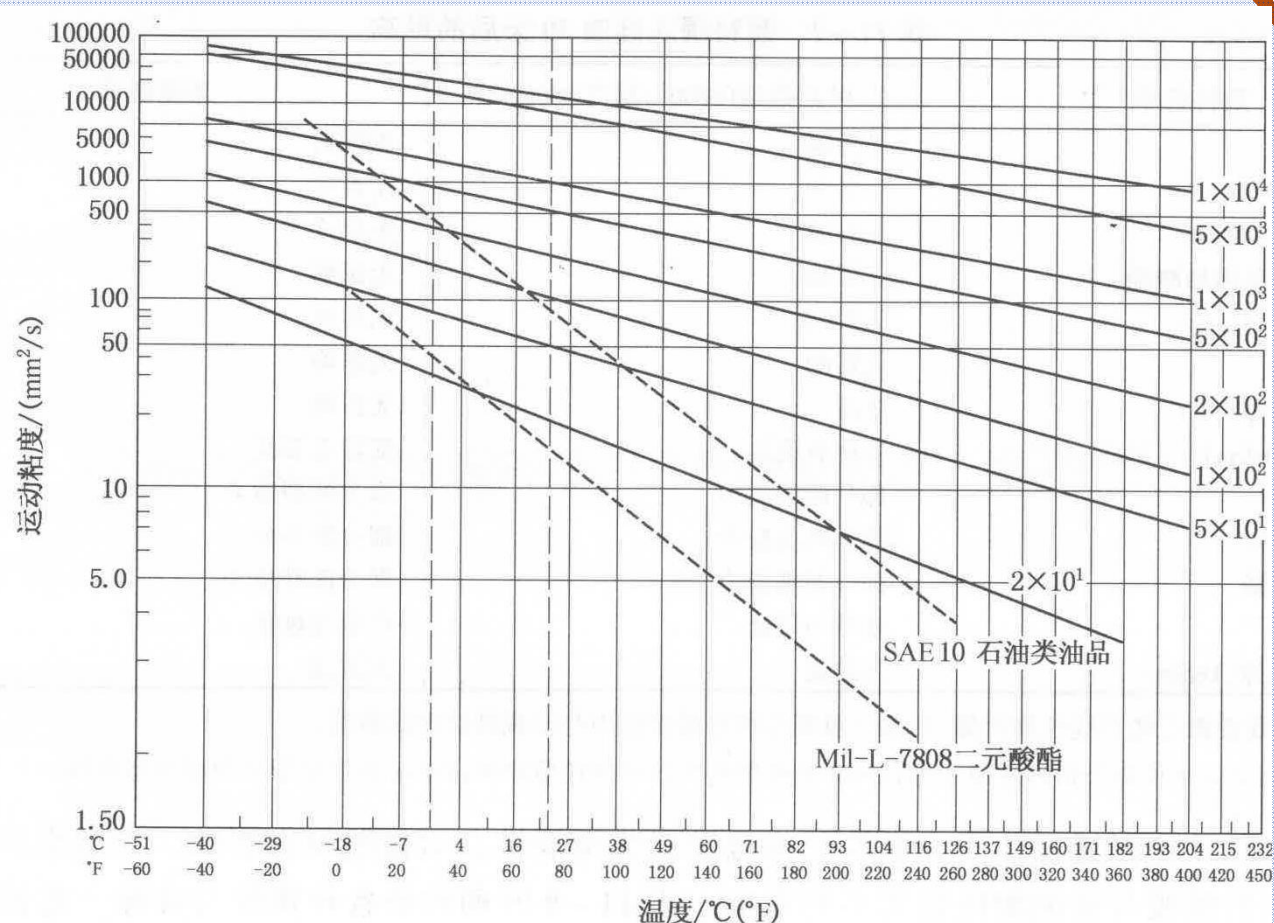
- 各种硅油随温度变化其粘度变化很小。

- 粘度-温度系数 (Viscosity - Temperature Coefficient) 是粘度随温度改变的变化大小的标志, 系数值越小, 粘度随温度的改变的变化也越小。

- 其关系式如下:

$$VTC = 1 - \frac{99^{\circ}\text{C}(210^{\circ}\text{F}) \text{ 下的粘度}}{38^{\circ}\text{C}(100^{\circ}\text{F}) \text{ 下的粘度}}$$

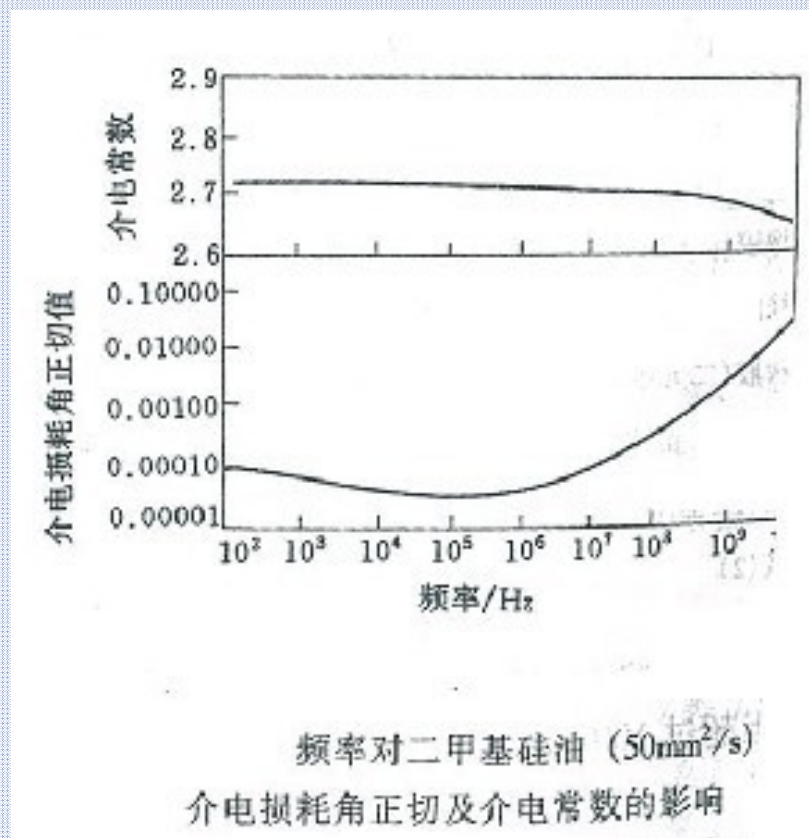
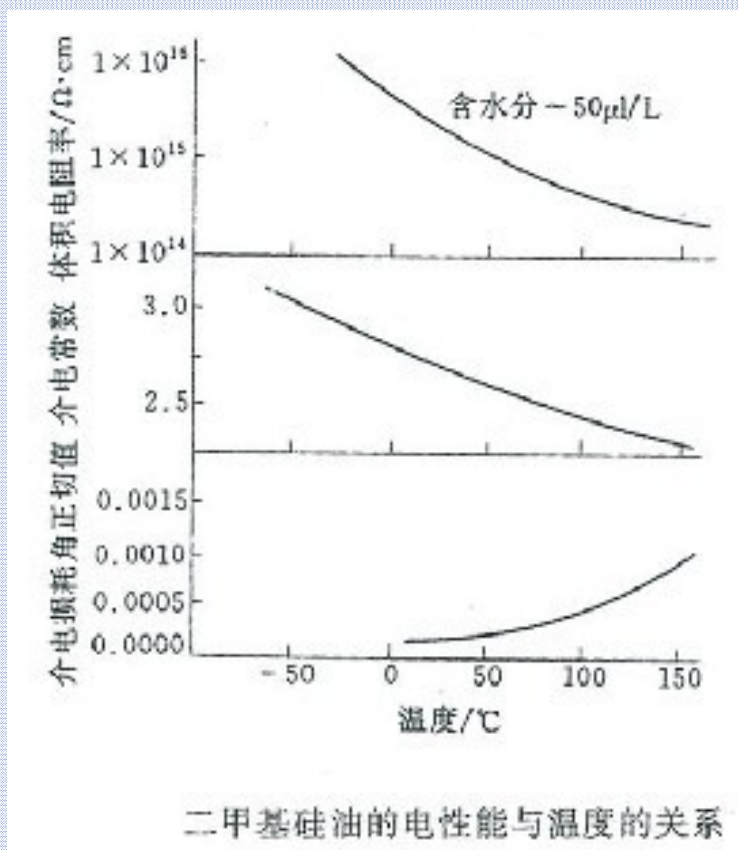
- 各种硅油的一般VTC只有0.6左右, 其它的液体的VTC值一般在0.8或更高。



硅油及某些液体的表面张力

液体名称	表面张力/ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (常温空气中)	液体名称	表面张力/ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (常温空气中)
二甲基硅油 $0.65\text{mm}^2/\text{s}$	15.9	二甲基硅氧烷-聚醚	22.6 ~ 24.9
二甲基硅油 $5\text{mm}^2/\text{s}$	19.7	高级脂肪酸改性硅油	27
二甲基硅油 $70\text{mm}^2/\text{s}$	20.3	甘油	63.1
二甲基硅油 $7 \sim 1000\text{mm}^2/\text{s}$	20.3 ~ 21.1	矿油	29.7
甲基苯基硅油	22.2 ~ 28.6	苯	28.9
甲基十二烷基硅油	32.5	水	75.0

硅油表面张力小，可用于脱模及表面防护等。



硅油热膨胀系数小，击穿电压高，疏水性好，无毒无味，化学惰性，可熄灭局部放电产生的火花，可长期安全使用。
我国从70年代开始就开始使用苯基硅油（250—30）代替多氯联苯用作电力电容器的浸渍油，收到良好效果。

- ▣ 硅油低温流动性好，这是它超越一般油类的一个重要优点。
- ▣ 粘度超过50mm²/s的主要二甲基聚硅氧烷的特征倾点为-50~-54℃。
- ▣ 用特种配方的硅油倾点可降到极低的数值。通常带支链的硅氧烷倾点可达极低值- 84C。

几种硅油的凝固点

硅 油	凝固点/℃
二甲基硅油 (0.65mm ² /s)	- 68.8
二甲基硅油 (5mm ² /s)	- 84
二甲基硅油 (10 ~ 20mm ² /s)	- 73
二甲基硅油 (50mm ² /s)	- 51
支链状甲基硅油	- 84
甲基苯基硅油 (苯基: ~ 7 (mol)%)	- 73
甲基苯基硅油 (苯基: 25 (mol)%)	- 46.2

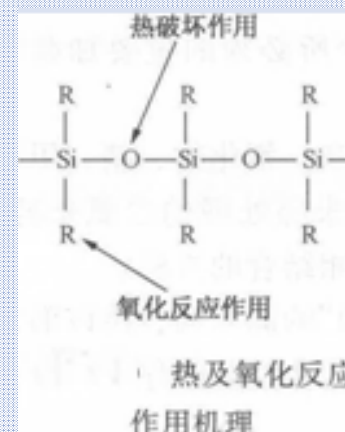
- ▣ Si-O原子的键合作用决定了硅油突出的耐高温特性及总的不活泼性。硅油中的Si-O键合作用与相仿的耐高温材料（即石英、玻璃、沙）的键合作用不相上下。
- ▣ 化学惰性
 - 通常水及常用的无机酸或碱的水溶液与用作机械方面用途的硅氧烷不起作用。只有强酸或强碱在氧化条件下才会引起硅油的分子重排及加速其凝胶化作用。
- ▣ 自熄性
 - 聚硅氧烷高聚物若燃烧会生成白色的二氧化硅灰分，最终起了自熄的作用。

□ 氧化安定性

- 在氧化分解反应中，氧与分子中的有机基团相反应，使硅油中挥发组分减少，粘度增高最终产生凝胶化。氧化反应取决于温度及空气的供给情况。

□ 热稳定性

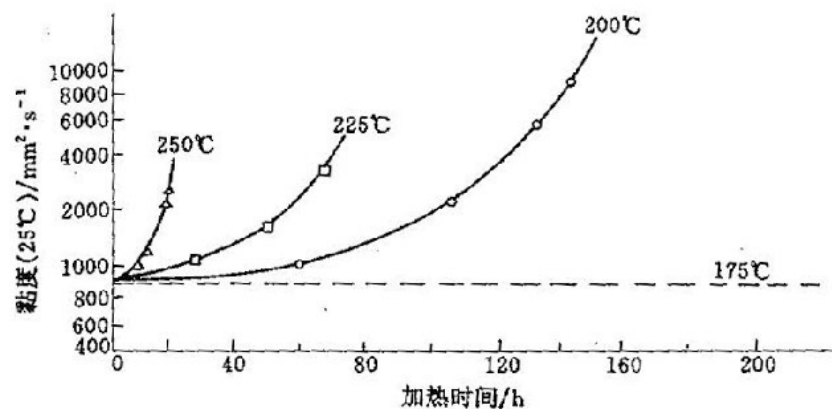
- 在无空气或在如氮或二氧化碳的惰性气氛中，聚硅氧烷的热稳定性最佳。不具备氧化的酷热条件下，Si-O键可承受极高的温度才断键。在约316℃的活化温度下，键断裂生成低分子量、挥发性的聚硅氧烷。



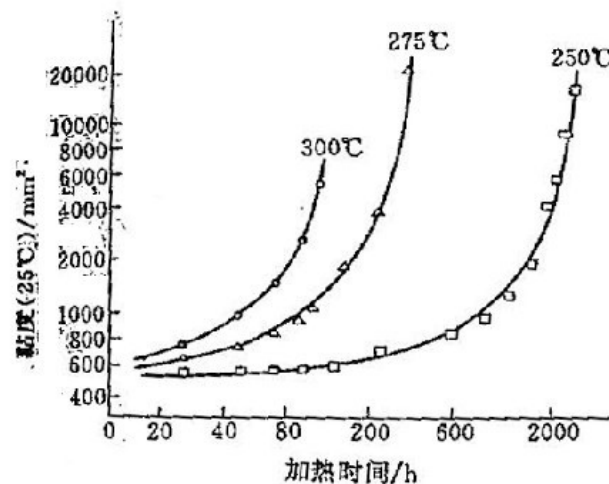
当温度达到氧化界限温度，开始生成大量氧化副产物。下表所示为几种聚硅氧烷及其他有机物液体的氧化界限温度的对比。

流 体	氧化界限温度/℃(°F)	流 体	氧化界限温度/℃(°F)
甲基苯基硅氧烷(甲基苯基含量 45%,重量)	271(520)	二元酸酯	66(150)
氯苯基聚硅氧烷	221(430)	石油类油品	66(150)
二甲基聚硅氧烷	204(400)		

虽然硅油具有高氧化界限温度的特征，可是耐氧性差。而其它的润滑油中加入抗氧剂以延长在高温条件下的使用寿命。



二甲基硅油的热氧化稳定性



甲基苯基硅油的热氧化稳定性

几种硅油的热处理损失 (质量%)

硅油名称	处理条件	黏度(20°C)/mm²·s⁻¹	质量损失/%
二甲基硅油	65g 油样在 250°C 及 2.66kPa 下处理 1h	60	5
		140	3
		440 ~ 1 440	0.5
甲基苯基硅油(低苯基)	65g 油样在 250°C 及 2.66kPa 下处理 1h	200	1.0
		1 000	0.5
甲基苯基硅油(高苯基)	65g 油样在 250°C 及 2.66kPa 下处理 1h	300	2.0
		1 000	1.5

- 最基本的聚硅氧烷——聚二甲基硅氧烷油，以其未经改性及未予配伍的状态，对于金属—金属的滑动缺乏润滑的能力，对于塑料—塑料摩擦副润滑能力尚可。
- 二甲基硅油（聚二甲基硅氧烷）及其以苯基作为改性基的分子改性物具有理想的耐热及抗氧化稳定性。但在苛刻润滑条件下使用就粘度及剪切稳定性而言，缺少所必须的重要加载特性。

各种润滑油性质对比

润 滑 油	流动点 /℃	闪点 (加热下) /℃	黏温系数	磨耗痕直径/mm ^①			齿轮 试验 ^②
				试验温度/℃	钢-青铜 (10kg)	钢-钢 (50kg)	
石蜡油(SAE20)	-40	400	0.90	15	0.49	0.50	1.41
				150	1.81	2.09	
癸二酸二辛酯	-68 ~ -59	450	0.75	25	0.49	0.99	1.50
				150	1.48	1.02	
二甲基硅油	-90 ~ -50	575 ~ 600	0.60	25	2.00	1.91	> 30
甲基苯基(25(mol)%)硅油	-40	500	0.79	25	2.53	4.18	10
甲基苯基(40(mol)%)硅油	-25	500	0.83	25	0.42	4.13	—
甲基氯苯基硅油	-73	540	0.60	25	0.50	0.55	4.0
				150	0.64	1.59	

① 四球磨损试验机 (600r/min × 1h) 测定值越大，润滑性越差。

② 使用不锈钢-青铜齿轮，并以青铜磨损量表示。

□ 与其它材料的相容性

橡胶浸入硅油中的变化

橡胶名称	浸泡条件	浸入100mm ² /s二甲基硅油		浸入400mm ² /s甲基苯基 (Ph25%) 硅油	
		质量, %	体积, %	质量, %	体积, %
丁腈橡胶	105℃, 250h	-5.0	-6.7	—	—
丁苯橡胶	105℃, 250h	-2.1	-8.3	—	—
氯丁橡胶	105℃, 250h	-7.8	-11.8	-5.8	-10.4
硅橡胶	105℃, 250h	+16.6	23.6	—	—

塑料浸入硅油（70℃，500小时）中的变化

塑料名称	浸入100mm ² /s二甲基硅油		浸入400mm ² /s甲基苯基 (Ph25%) 硅油	
	质量, %	体积, %	质量, %	体积, %
聚乙烯	-0.02	-0.09	+0.06	+0.10
ABS树脂	-0.14	-0.17	+0.03	+0.04
聚四氟乙烯	+0.03	+0.15	+0.03	+0.17
聚苯乙烯	-0.04	0	-0.05	+0.01

□ 与其它液体的相溶性

- 未经改性的硅油与其它液体基本都不相容，如矿物、PAO、聚醚、酯类油等。
- 为改善硅油的相容性，可引入其它的有机官能团。如苯基、氯苯基、长链烷基等，可部分改善其相容性。

硅油类型	性 能	应 用
二甲基	优良粘度—温度特性；水解稳定性；低表面张力；橡胶和塑料上优良的滑润性；具防水功能	塑性轴承，压片材料，切削刀具，模塑及挤出零部件，缝纫线；复配用基础油，液压油，制动液
氟	良好滑润性、化学惰性、耐溶剂；延长轴承使用寿命；优良高温性能；高载荷特性	润滑脂的基础油，液压油，轴承，化工过程压缩机，真空泵，化工及腐蚀性介质中使用的设备
苯基甲基	增高的热稳定性；良好的高温及低温稳定性；优良的抗辐射性；	润滑脂的基础油；橡胶及塑料上的滑润；液压油
烷基甲基	改进的抗氧化性动态条件下展现厚膜；与有机材料相容性极好；不沾污已上漆的表面	润滑脂的基础油，有难度的粉末冶金，模铸，金属加工，切削油，渗透油
苯基氯甲基	显著改善的高温滑润性；氯提供为金属的有效边缘滑润所须的化学反应性；改良倾点	微型轴承；润滑脂的基础油，高环境温度作业用轴承，钟及计时器，液压系统，录音机，真空泵

几种硅油的典型物理性质

品种	黏度 $/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	相对密度 d_{25}^{25}	折射率 n_D^{25}	黏温 系数	熔点 $/^{\circ}\text{C}$	闪点 $/^{\circ}\text{C}$	热膨胀系 数 $\times 10^{-4}$ $/\text{ml} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	导热系数 (50 $^{\circ}\text{C}$) $\times 10^{-4}$ $\text{W}(\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	表面张力 $/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	介电 常数	比热容 $/\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	
直甲基硅油	0.65	0.759	1.375	0.31	-68	-1	13.4	2.4	16	2.20		
	10	0.940	1.399	0.57	-65	165	10.8	3.2	20	2.60		
	100	0.968	1.403	0.60	-55	300	9.6	3.7	21	2.75		
	1000	0.974	1.404	0.61	-50	315	9.6	3.8	21	2.75		
	1×10^4	0.975	1.404	0.61	-46	315	9.6	3.8	21	2.75		
	1×10^5	0.978	1.404	0.61	-40	315	9.6	3.8	21	2.75		
支链硅油	60~80	1.01	1.406	0.58	-85	—	—	—	20	2.73		
甲基苯基硅油	Ph, 10(mol)%	100	1.00	1.425	0.62	-73	275	9.6	3.6	24.1	—	1.55
	Ph, 25(mol)%	100~150	1.07	1.50	0.76	-50	300	7.5	3.5	24.5	—	1.51
	Ph, 45(mol)%	500	1.11	1.52	0.84	-20	300	7.7	3.5	28.5	—	1.51
甲基含氢硅油	约 25	0.99	1.397	0.59	—	150	—	3.5	20.0	—	1.55	

谢谢!