

I siliconi lubrificanti

Il silicio fornisce con facilità composti con carbonio e ossigeno che con il variare del peso molecolare presentano proprietà e caratteristiche diverse. In particolare i composti a peso molecolare relativamente basso, sono fluidi più o meno viscosi che, per le loro proprietà fisiche e chimiche, viscosità, basso punto di scorrimento, inalterabilità e inattaccabilità da parte dei principali agenti chimici, si prestano egregiamente ad essere impiegati come lubrificanti. Si riportano i metodi di preparazione e le principali caratteristiche chimiche e fisiche dei siliconi fluidi.

Con il termine generico di « siliconi » si suole indicare tutta una serie di composti organo-silicici che si presentano sotto forma liquida, semisolida e solida, in cui le catene di atomi di carbonio, che normalmente costituiscono la base della struttura delle molecole organiche, sono sostituite da catene di atomi di silicio e ossigeno, che compiono la stessa funzione di scheletro della molecola.

I composti organici del silicio furono studiati in laboratorio sin dalla metà del secolo scorso da Friedel, Crafts e Ladenburg ma il contributo fondamentale alla loro conoscenza fu dato da F. Kipping e dai suoi collaboratori della Università di Nottingham (Inghilterra) all'inizio del secolo^{1,2}.

Dal 1904 e per i successivi 20 ÷ 30 anni in quella scuola vennero effettuate le prime sintesi e si prepararono e studiarono un numero vastissimo di derivati organici del silicio. Fra questi particolarmente interessanti agli effetti degli ulteriori sviluppi, furono isolati quei termini a basso peso molecolare che per polimerizzazione forniscono le macromolecole caratteristiche dei siliconi. Ricordiamo a questo proposito che per « polimerizzazione » si intende la formazione di « polimeri », composti che hanno peso molecolare multiplo intero del composto più semplice capace di esistere come individuo chimico (monomero) di cui ripetono n volte la struttura.

Successivamente, intraviste le possibilità di applicazione di questi prodotti, la chimica dei siliconi subì un notevole sviluppo ad opera di ricercatori americani della Corning Glass, del Mellon Institute, della General Electric Company, quali Hyde, McGregor, Warricke, Rochow.

Le considerazioni fondamentali per interpretare la formazione e la costituzione dei composti organici del silicio sono essenzialmente le seguenti. Il silicio, elemento molto diffuso in natura in quanto rappresenta il 26 % della crosta terrestre, è sotto molti riguardi simile al carbonio: entrambi sono tetravalenti e formano facilmente derivati tetraalogenati, in particolare dei tetracloruri liquidi, che differiscono tra loro unicamente per le diverse possibilità di idrolisi.

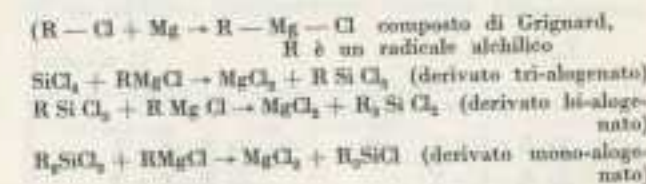
Tra i due elementi si possono però notare delle differenze di carattere quantitativo: ad esempio i legami Si - H e Si - Si risultano più deboli dei corrispondenti legami C - H e C - C, in quanto possiedono inferiori energie di legame; rispettivamente 75,1 e 42 Kcal/mole contro 87,3 e 58,6⁸. Per questo motivo gli idruri di silicio corrispondenti agli idrocarburi, i cosiddetti « silani » (ad esempio SiH₄ monosilano, Si₂H₆ disilano, Si₃H₈ trisilano) sono instabili: la stessa umidità dell'aria

li idrolizza con facilità. In effetti i termini conosciuti contengono al massimo cinque atomi di silicio; quelli superiori non sono ancora stati isolati.

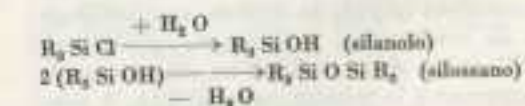
L'energia di legame C - Si (57,6 Kcal/mole) è all'incirca eguale a quella del legame C - C (58,6 Kcal/mole) e quindi ci si dovrebbe aspettare dai composti organo-silicici una stabilità molto simile a quella dei composti organici classici⁸. Vi sono in effetti certe strutture contenenti atomi di silicio legati ad atomi di carbonio che mostrano una notevole stabilità a causa della loro configurazione. In genere la stabilità del composto diminuisce con l'aumentare del peso molecolare del radicale legato all'atomo di silicio, il che comporta una maggiore facilità di ossidazione. Ad esempio il tetrametilsilicio (CH₃)₄Si, in cui un atomo di silicio è legato a quattro radicali alchilici CH₃—, è abbastanza stabile, resiste bene all'ossidazione e può essere purificato con acido solforico¹. Anche il tetrafenilsilicio (C₆H₅)₄Si è stabile, seppure in misura inferiore al precedente, e può essere solfonato e clorurato².

Appare chiaro quindi che per i composti organici del silicio vi è garanzia di una certa stabilità quando gli atomi di silicio siano legati opportunamente a carbonio e ossigeno; inoltre per creare questi legami è necessario passare attraverso composti intermedi facilmente realizzabili quali i derivati alogenati, in cui il legame Si - Alogeno risulta essere piuttosto labile. Partendo dal tetracloruro di silicio, ad esempio, si possono ottenere, per sostituzione, derivati alchilici e arilici ancora mono-, bi-, tri-alogenati; reattivi tipici per queste sostituzioni sono i composti cosiddetti di Grignard, ottenuti per azione di alogenuri alchilici su magnesio^{1,2}.

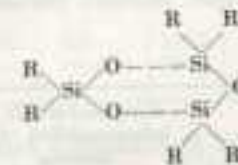
Le reazioni che avvengono si possono rappresentare con i seguenti schemi:



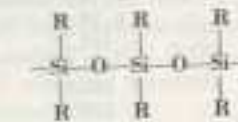
Dai derivati alogenati per idrolisi con acqua si formano i « silanoli », che per disidratazione forniscono i « silossani ». Ad esempio: da un composto monoalogenato si forma un silanolo e poi un silossano secondo gli schemi seguenti:



Da un composto bi-alogenato si forma dapprima il silan-di-olo R₂Si(OH)₂ che può poi ulteriormente condensarsi a seconda delle condizioni sia in una struttura ciclica del tipo



sia in una struttura lineare di « polisilossano » (—SiR₂O—)_n



Da un composto tri-alogenato si ottiene un silan-tri-olo RSi(OH)₃ capace di condensarsi in un reticolo tridimensionale con le caratteristiche di una resina termoindurente.

La facilità di condensazione di un silanolo dipende dalla natura e dalle dimensioni del gruppo R: ad esempio i silanoli dialchilici con gruppi alchilici a basso peso molecolare, condensano così rapidamente che non sono ancora stati isolati allo stato di monomero, mentre il difenilsilandiolo è un solido cristallino che può essere isolato e purificato.

I prodotti di idrolisi dei derivati dialogenati furono da Kipping chiamati « siliconi » a causa della loro formula empirica R₂SiO che ricorda molto quella dei chetoni R₂CO, senza peraltro che insorgano analogie di struttura e comportamento tra le due classi di composti; il nome venne poi esteso a tutti i polimeri organici del silicio, derivanti dai prodotti di idrolisi dei cloruri.

Da quanto sinora esposto appare evidente come sia possibile ottenere tutta una serie di siliconi a proprietà e caratteristiche diverse variando le condizioni di idrolisi e condensazione e la grandezza molecolare delle sostanze reagenti.

Idrolizzando una miscela di metilclorosilani variamente sostituiti si ottiene una serie di prodotti, che rispondono al nome generico di « metilsiliconi », che comprende olii e resine. I vari aspetti fisici che i metilsiliconi possono assumere riflettono le differenti strutture dei polimeri; in effetti gli olii sono formati da molecole lineari di lunghezza definita; le resine da molecole complesse a reticolo bi e tridimensionale, in cui sono riunite, con legami a croce, strutture lineari e cicliche.

Nel caso particolare di una miscela di trimetilclorosilano (CH₃)₃SiCl e di dimetildiclorosilano (CH₃)₂SiCl₂ per idrolisi si ottiene una nuova miscela formata da esametildisilossano (CH₃)₃Si-O-Si(CH₃)₃, da dimetilsilossano ciclico

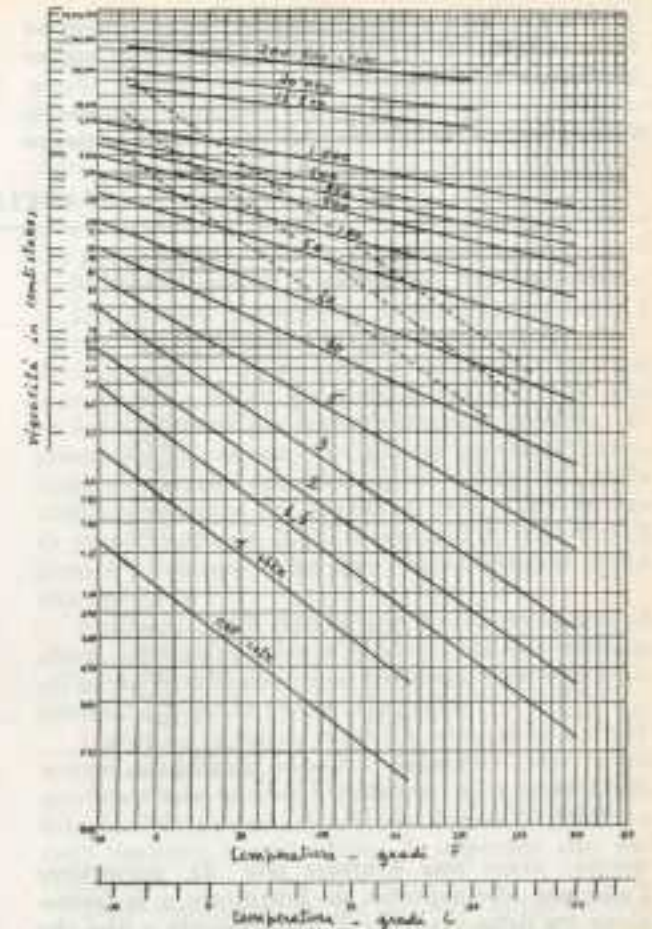
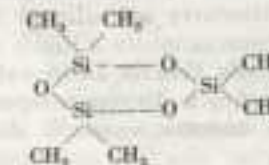
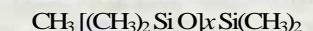


Fig. 1. - Relazione viscosità - temperatura di siliconi fluidi a viscosità comprese tra 0,65 e 200.000 centistokes (linee piene) e di olii lubrificanti (linee tratteggiate).

e da prodotti di condensazione del tipo:



in cui le catene di dimetilsilossano sono terminate da gruppi trimetilsilile (CH₃)₃Si—. I termini inferiori della serie, dove x assume un valore compreso tra 2 e 11, sono stati isolati e le loro proprietà sono riportate nella tabella I^a.

TABELLA P

CH ₃ [(CH ₃) ₂ SiO] _x Si(CH ₃) ₂	p. di eb.	p. di fus.
	153/760 mm.	ca. — 80
	194/760 mm.	ca. — 80
	229/710 mm.	ca. — 80
	142/20 mm.	— 100
	165/20 mm.	—
	153/5,1 mm.	—
	173/4,9 mm.	—
	183/4,1 mm.	—
	201/4,7 mm.	—

Considerando l'incremento nei punti di ebullizione e l'ordine di grandezza dei punti di fusione, ed estrapolando i valori per composti a catena più lunga, troviamo che la serie dei metilpolisilossani liquidi risulta piuttosto estesa. Poichè questi composti hanno la catena chiusa da un gruppo non reattivo come il trimetilsilile e non sono suscettibili di ulteriori condensazioni, risultano chimicamente stabili e non vengono alterati nè per effetto delle alte temperature, nè per effetto di agenti chimici.

Sono questi i polimetilsilossani che costituiscono la base degli olii di silicone o siliconi fluidi impiegati come lubrificanti².

Come è noto le proprietà che generalmente si richiedono ad un lubrificante sono sostanzialmente

in termini a viscosità più alta, che, come appare, presentano caratteristiche abbastanza costanti⁵.

Le relazioni che intercorrono tra la viscosità (proprietà fondamentale dei lubrificanti) dei siliconi e di idrocarburi normali presentano un inte-

TABELLA II^a

viscosità in centistokes	costante dielettrica	temperatura di congelamento °C	temperatura di ebullizione °C	temperatura di infiammabilità °C minima	peso specifico
0,65	2,18	-68°	99,5°/760 mm.	-1,2°	0,761
1,0	2,32	-86°	152/760 mm.	+ 43,3°	0,818
1,5	2,40	-76°	192/760 mm.	+ 71,1°	0,852
2,0	2,46	-84°	130/760 mm.	+ 79,4°	0,871
3,0	2,52	-65°	70-100/0,5 mm.	+ 101,7°	0,896
5,0	2,58	-65°	120-160/0,5 mm.	+ 135,0°	0,918
10	2,65	-65°	> 200/0,5 mm.	+ 162,8°	0,940
20	2,68	-60°	> 200/0,5 mm.	+ 270°	0,950
50	2,72	-55°	> 200/0,5 mm.	+ 275°	0,955
volatilità dopo 48 ore a					
100	2,74	-55°	200 < 2	+ 315°	0,968
200	2,74	-53°	200 < 2	+ 315°	0,971
350	2,75	-50°	200 < 2	+ 315°	0,972
500	2,75	-50°	200 < 2	+ 315°	0,972
1000	2,76	-50°	200 < 2	+ 315°	0,973
temperatura di solidificazione °C					
12.500	2,82	-46°	200 < 2	+ 315°	0,973
30.000	2,77	-44°	200 < 2	+ 315°	0,973

queste: avere una struttura tale da permettere l'adesione alle superfici da lubrificare e la formazione fra dette superfici di una pellicola o film che può anche essere monomolecolare (lubrificazione limite), che con la sua viscosità abbassi la frizione di scorrimento delle superficie.

Oltre a ciò il lubrificante non deve subire perdite per volatilizzazione, e non alterarsi nè per effetto del riscaldamento nè per ossidazione, eventualmente catalizzata dai metalli cui è in contatto. L'ossidazione e la polimerizzazione che possono intervenire hanno una influenza decisiva sulla viscosità del lubrificante, che deve mantenersi il più possibile costante entro certi limiti di temperatura, in modo da mantenere il film lubrificante coerente, senza peraltro limitare uno scorrimento tra le molecole che intralci il movimento delle superficie lubrificate. Tutti i requisiti richiesti vengono in genere conciliati nell'impiego di sostanze a lunga catena idrocarbonica, possibilmente contenenti gruppi polari che ne assicurino l'adesione alle superficie metalliche: all'uopo si impiegano olii minerali costituiti da idrocarburi a catena più o meno ramificata, con aggiunta di piccole quantità di gliceridi o di acidi grassi liberi⁹.

Ricerche effettuate in laboratori scientifici e industriali hanno dimostrato che i siliconi fluidi presentano una polarità abbastanza spiccata che ne assicura l'adesione alle superficie metalliche, inoltre possiedono proprietà chimiche e fisiche tali da garantirne un sicuro successo nel campo dei lubrificanti. Riportiamo nella tabella II^a le caratteristiche di alcuni tipi di siliconi fluidi a viscosità variabile tra i 0,65 centistokes e i 30.000 centistokes; tra questi vengono impiegati come lubrificanti

resse particolare, e riteniamo opportuno farne cenno³.

Nella Tabella III^a sono confrontati alcuni dati strutturalistici di un idrocarburo C₂₂H₅₀ e di un silicone fluido, il metilsilicone (CH₃)₁₄Si₇O₇.

TABELLA III^a

	idrocarburo	silicone
formula	C ₂₂ H ₅₀	(CH ₃) ₁₄ Si ₇ O ₇
peso molecolare	350	519
lunghezza della molecola in Å	32	33
dimensioni della molecola in Å ₂	4 x 5	5 x 8
volume della molecola in Å ₃	640	920
energia di attivazione E _{vis}	6—7	3,8

Come si vede dalla tabella le dimensioni del silicone in peso e volume sono superiori di circa il 50 % di quelle dell'idrocarburo, mentre l'energia di attivazione E_{vis} di flusso viscoso dell'idrocarburo è del 60 % più grande di quella del silicone. Ora posto che l'energia di attivazione rappresenta grosso modo l'energia necessaria per permettere alle molecole di scorrere una sull'altra, se ne deduce che le forze attrattive che tengono unite le molecole in un fluido di silicone (e che ne intralciano lo scorrimento) sono inferiori a quelle che si riscontrano in un idrocarburo, e pertanto dette molecole hanno una maggiore libertà di movimento e quindi viscosità inferiore che non quelle degli idrocarburi corrispondenti.

Un altro interessante fattore da osservare è la relazione che intercorre nei siliconi fluidi tra viscosità e temperatura.

Riportiamo nella tabella IV^a i valori delle viscosità in centistokes a diverse temperature di un olio lubrificante comune e quelli di un silicone fluido^{5,6}.

TABELLA IV^a

temperature	-40 °C.	-10 °C.	25 °C.	54 °C.	100 °C.	250 °C.
silicone	40.000	900	149,2	62,5	24,2	4,4
idrocarb.	—	170.000	130	35	8,9	—

L'idrocarburo esaminato in tabella IV presenta una viscosità che aumenta da 130 a 170.000 centistokes passando da 25°C a -10°C, mentre l'aumento di viscosità del silicone risulta di parecchio inferiore passando da 149 ctsk. a 900. D'altro canto la viscosità dell'idrocarburo diminuisce molto rapidamente portandosi a 0 a 250°C, mentre a questa temperatura il silicone presenta ancora una viscosità di 4,4 centistokes.

Riportiamo in figura 1 le curve caratteristiche viscosità-temperatura per una serie di siliconi fluidi a viscosità comprese tra 0,65 e 200.000 ctsk (linee piene) confrontate con quelle di lubrificanti normali (linee tratteggiate). Tra i siliconi stessi a diversa struttura si riscontrano poi differenti viscosità. Dal calcolo dell'energia di attivazione per i vari termini omologhi di polisilossani si ricavano le seguenti relazioni⁴:

per i polimeri lineari $E_{vis} = 1,74 + 1,49 \log x$

per i polimeri ciclici $E_{vis} = 0,98 + 3,96 \log x$

dove x è il numero di atomi di silicio; il valore di E_{vis} varia in genere per i polimeri ciclici intorno al valore 2, 3, e per quelli lineari intorno a 3,8, con che si deduce che questi ultimi sono più viscosi. Del pari i polimeri lineari a catena ramificata presentano una viscosità inferiore a quella dei polimeri lineari a catena normale; il fenomeno verrebbe spiegato ammettendo un valore più elevato delle forze di attrazione intramolecolare nei polimeri a catena ramificata, che pregiudica la libertà di movimento delle molecole stesse.

Tra le proprietà fisiche di interesse notiamo che i siliconi a viscosità superiore ai 50 centistokes sono pochissimo volatili. La volatilità viene determinata misurando la perdita in peso percentuale per riscaldamento a 200°C o 250°C per 4 o per 48 ore. Riportiamo nella tabella V^a i dati di volatilità di un silicone fluido paragonandoli al solito a quelli di un comune olio lubrificante.

TABELLA V^a

	perdita in percentuale per riscaldamento a			
	200° C per		250° C per	
	4 ore	48 ore	4 ore	48 ore
olio lubrificante	2,5	23,2	si incendia	
silicone	0,4	3,2	1,0	9,0

I siliconi fluidi a viscosità superiore ai 100 centistokes sono stabili all'aria anche se riscaldati a lungo a temperature superiori ai 150°C. Non si ossidano, non si decompongono, nè iscuriscono. Fuori del contatto dell'aria si può innalzare la

temperatura di riscaldamento sino ai 200°C. Le temperature di infiammabilità sono superiori a quelle dei corrispondenti idrocarburi a eguale viscosità. Per i fluidi a viscosità superiore ai 100 centistokes il punto di infiammabilità è superiore ai 300°C. Anche la dilatazione per effetto del riscaldamento si mantiene in limiti molto ristretti; posto eguale a 1 il volume di un silicone a viscosità compresa tra 100 e 1000 centistokes a 25°C, per riscaldamento a 150°C l'aumento di volume è di 0,1.

Per quanto riguarda le proprietà chimiche, i siliconi fluidi sono abbastanza inerti; non corrodono i metalli cui vengono in contatto e non ne sono alterati; infatti per riscaldamento a 150°C per 96 ore a contatto con ferro, alluminio, piombo, argento, stagno, ottone, etc. non si verificano variazioni di viscosità che denuncino alterazioni nella struttura chimica del prodotto. Solo dopo 96 ore di riscaldamento a 200°C a contatto di superfici di ferro e alluminio si ha una diminuzione di viscosità del 15 %⁵.

I siliconi fluidi hanno una buona resistenza al cloro, all'acido nitrico e solforico, al sale marino, all'anidride solforosa; non intaccano vernici o ricoperture a base di resine sintetiche⁵.

I termini a bassa viscosità sono solo parzialmente solubili in alcool e benzene; sono tutti assolutamente insolubili in acqua, e, a causa, della loro bassa tensione superficiale (circa 20 dine per cm.) rendono idrorepellenti le superficie che essi ricoprono.

Dalle considerazioni sin qui fatte appare chiaro che i siliconi fluidi si prestano egregiamente all'impiego come lubrificanti laddove si verificano condizioni particolari di esercizio.

Gli usi specifici di questi fluidi sono la lubrificazioni di valvole, robinetti e guarnizioni di pompe che operano ad alte temperature, in ambiente corrosivo, a contatto di vapore surriscaldato o di prodotti chimici o nel vuoto; in tubazioni per acqua calda e fredda, per gas o vapori; ottime prestazioni dei fluidi di silicone si hanno nel campo della lubrificazione di cuscinetti a sfere e di bronze che lavorino ad alte temperature e ad alte velocità (4000 giri/minuto)⁷.

Per questi scopi si trovano in commercio varie qualità di fluidi di silicone a viscosità e composizione variabili adatte per ognuna delle applicazioni indicate.

Torino, Istituto Chimico dell'Università.

Gaetano Di Modica

BIBLIOGRAFIA

- 1 E. G. ROCHOW, *Chemistry of the Silicones*, (Ed. J. Wiley).
- 2 H. W. POST, *Silicones and other organic silicon compounds* (Ed. Reinhold).
- 3 WILCOCK, *Journal of the American Chemical Society*, 68, 364 (1946).
- 4 HURD, *Journal of the American Chemical Society*, 68, 691 (1946).
- 5 KAUPPI-CURRIE, *Product Engineering*, Feb. 1949.
- 6 CURRIE, *Lubrication Engineering*, Ott. 1949.
- 7 SIMMONDS, *Handbook of Plastics*, Ed. 1949.
- 8 PAULING, *Nature of the Chemical bond*.
- 9 ADAM, *The Physics and Chemistry of surfaces*.