

成膜物质工艺学

下 册

〔苏〕A. Я. 德林别尔格 著

化学工业出版社

統一書號：15063·0651

定 價：(10)1.50元

成膜物質工藝學

下 冊

【蘇】A. Я. 德林別爾格 著

沈陽油漆廠 等 譯

成都工學院化工系基本有機合成教研組

化學工業出版社

本书詳述天然树脂、合成树脂、油类、熟油、清漆及色漆的化学与工艺学理論。在叙述工艺学之前，有几章論述了用于成膜物質的高分子化合物化学的基本理論。

书中也列举了一些最重要产品的工艺生产流程、配方及生产控制方法。

全书章节系按原料的特点来編排的，并依次介紹每一类原料的化学和工艺学知識。

本书是化工学院的教学参考书，可作为化工学院成膜物質工艺学教程，而且它对涂料工业、熟油熬炼工业、胶布工业、油毡工业，以及合成树脂和絕緣材料生产中的工程技术人員和科学研究工作者均有很大的参考价值。

本书由沈阳油漆厂組織翻譯，参加譯校工作的有：沈阳油漆厂、天津油漆顏料总厂、大連油漆厂及成都工学院化工系基本有机合成教研組等单位的余永学、胡天泉、李东民、刘栋昌、邓文煜、黃世英、黃通国、童长春、曹惠民等同志。全书最后經徐日新技术审訂，并經化工部傅完漢俄文校訂。

А. Я. ДРИНБЕРГ
ТЕХНОЛОГИЯ
ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ
2-е ИЗДАНИЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ
ГОСХИМИЗДАТ (ЛЕНИНГРАД, 1955)

成膜物質工艺学下册

沈阳油漆厂 等譯

徐日新 等校

化学工业出版社出版 北京安定門外和平街

北京市书刊出版业营业許可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：850×1168毫米1/32 1960年6月第1版

印张：9 $\frac{23}{32}$

1960年6月第1版第1次印刷

字数：261千字

印数：1—1,500

定价：(10) 1.50元

书号：15063·0651

目 录

第十三章 沥青和沥青清漆的生产	3
沥青的组成(3)矿产沥青(7)石油残余沥青(9)	
其他沥青(12)沥青清漆的生产(16)参考文献(22)	
第十四章 以石油烃的氧化产物为基料的成膜物质	23
石油烃中高馏份的氧化产物(23)以煤油和松香水的	
氧化产物为基料的漆(26)参考文献(31)	
第十五章 合成聚酯树脂及清漆的生产	32
合成树脂概述(32)未改性的树脂(34)	
改性树脂(40)改性格里夫塔的组成(53)	
改性格里夫塔的生产(60)般他夫塔的生产(70)	
顺丁烯二酸树脂及清漆(75)参考文献(81)	
第十六章 酚醛树脂及清漆的生产	82
酚醛树脂及清漆概述(82)酚醛树脂的生成机理(83)	
热塑型树脂(诺夫拉克)(90)改性热塑型树脂(96)	
以酚取代物制成的树脂(100)自动氧化	
型树脂和清漆(109)热固型树脂(米苏尔树脂)及清漆(111)酸性固化酚	
醛树脂(116)参考文献(117)	
第十七章 含氮树脂及以其为基料的清漆	118
概述(118)脲-甲醛树脂及清漆(118)	
三聚氰胺树脂及清漆(123)苯胺-甲醛树脂(128)	
参考文献(132)	
第十八章 有机硅树脂和其他缩合树脂	133
有机硅化合物(133)有机硅树脂及清漆(135)	
环己酮类树脂(136)由环氧基化合物制成的树脂(139)	
参考文献(140)	
第十九章 以乙烯化合物和乙烯聚合物为基础的树脂及清漆	141
简述(141)聚氯乙炔清漆(142)聚偏二氯乙烯(147)过氯乙烯(148)聚乙	
烯醇酯(154)	
聚丙烯酸酯类及以其为基料的清漆(163) 聚苯乙烯和苯乙烯与油的共	
聚物(170)聚乙烯树脂(173)参考文献(175)	

第二十章 其他聚合成膜物質及以其为基料的清漆176

以橡胶为成膜物質(176)合成橡胶的低分子副产物(179)氯化橡胶清漆(179)异聚丁烯(183)

以二乙烯乙炔聚合物为基料的色漆(184)丙烯酸树脂及清漆(187)苯腈呋喃-茛树脂及清漆(188)聚氨基甲酸酯树脂(191)参考文献(197)

第二十一章 纖維素酯及以其为基料的清漆和色漆198

纖維素(198)硝化纖維素(201)其他纖維素酯(210)纖維素酯清漆概述(214)增塑剂和树脂对漆膜性质的影响(215)涂金属用的清漆(220)涂木材用的清漆(222)浸布用硝基磁漆(航空清漆)(225)涂皮革及其代用品用的色漆(230)

涂金属用的硝基磁漆、底漆和腻子(233)安全技术与防火措施(243)参考文献(245)

第二十二章 蛋白質色漆及其他水粉漆和乳化漆246

概論(246)酪素色漆(246)胶性色漆(252)

以淀粉和树胶为基料的色漆(254)以无机粘合剂为基料的水质色漆(255)成膜物質的水乳化液(257)水乳化熟油和色漆(260)瀝青乳化液(263)

聚合树脂的乳化液(264)参考文献(268)

第二十三章 含有顏料的成膜物質269

顏料悬浮体的性质(269)顏料悬浮体的稳定性(273)

粘合剂的含量(275)顏料的选择, 粒子的大小和形状的影响(277)油性調合漆和磁漆的生产工艺(279)研漆机簡述(283)顏料悬浮体的净化设备(289)油性厚漆(290)磁性色漆(磁漆)(292)参考文献(295)

补充参考文献296

第十三章

瀝青和瀝青清漆的生产

瀝青的組成

在工业上，所謂瀝青主要是由烴类焦油及其进一步聚合和氧化产物的复杂混合物所組成的固态可塑性或液态粘稠状的黑色无定形物质，它不溶于水，但能溶于有机溶剂中。

瀝青是制取无油性瀝青清漆的基本物料，也可以加到油性清漆及他种清漆中作为組份。

蘊藏在自然界矿床中的最純粹的瀝青称为土瀝青 (асфальтит)，而与砂和頁岩混合存在的則称为地瀝青 (асфальт) 或瀝青岩 (асфальтовые породы) [1]。

土瀝青。例如薩特金土瀝青 (садкинский асфальтит)，即奧連堡土瀝青 (оренбургский асфальтит)、硬瀝青 (美国)、叙利亚土瀝青 (сирийский асфальт) 等都是最純粹的瀝青，它們含有最少量的灰份和硫份；就皂化物的百分率而言，土瀝青与石油瀝青相类似。

地瀝青。含有大量的矿物质和灰份，例如特里尼达地瀝青 (тринидадский асфальт)、奧辛地瀝青 (охинские асфальты)。

瀝青岩。瀝青砂岩 (含瀝青 8~30%)，例如舒古罗沃瀝青砂岩 (шугуровские асфальтовые известняки) 巴赫洛夫瀝青砂岩 (бахиловские асфальтовые известняки)；瀝青石灰岩 (含瀝青 3~25%)，例如塞茲兰瀝青石灰岩 (сызранские асфальтовые известняки)。

人造瀝青是在加工石油、焦油和其他物质时制得的。

石油瀝青 (нефтяные асфальтовые битумы)。通常称为石油残余瀝青 (нефтяные остаточные битумы)，乃由直接蒸餾石油、

重油或軟瀝青 (гудрон) 而生成的；含油类杂质 $>20\%$ 、石蜡 $>2\%$ ；在化学性质方面，石油瀝青近似于天然瀝青。

氧化石油瀝青是瀝青或軟瀝青在吹入空气的情况下制得的；裂化石油瀝青 (крекинговые нефтештукатурки) 是在石油产品裂化过程中生成的。为了改变瀝青的化学性质，可用硫磺、石灰和其他试剂加工瀝青，这种瀝青称为化学加工石油瀝青 (химически обработанные нефтештукатурки)。

酸洗的石油軟瀝青 (нефтяные кислые гудроны)。特点：存在有能被汽油所沉淀的硫酸钡化物，瀝青质 (асфальтенов) 及大量灰份。

煤焦油瀝青 (пек) 也是一种粘稠状的或固态的黑色无定形(玻璃状)物质，它可溶于二硫化碳中，是由煤焦油蒸馏、燃料热解蒸馏(裂解蒸馏)的残余物中所获得的，或者是有机物质的树脂化产物。可分为：

1) 煤焦油瀝青 (каменноугольные пеки)：为蒸馏煤焦油所得的残余物，其中又分为煤气瀝青、(газовый пек) 低温干馏瀝青 (низкотемпературный пек)、焦炭瀝青 (коксовый пек)、煤气发生炉瀝青 (газогенераторный пек)。

2) 木焦油瀝青 (древесный пек)：蒸馏木焦油而得的残余物。

3) 硬脂酸焦油瀝青 (стеариновый пек)：蒸馏硬脂酸及其他酸类所得的残余物。

虽然获得天然瀝青和石油瀝青的来源有相当大的差别，但是在最终产物中常常含有三个基本组份：碳氢化合物(矿物油)、烃类焦油及其稠缩产物——瀝青质。

在瀝青中，除了这些物质以外，还有瀝青的强烈氧化的产物，即所谓瀝青酸 (асфальтогеновые кислоты)；常呈游离状态及以酸酐和內酯的形式存在。所有以上列举的物质都能溶解于苯中。

表87中列出瀝青的大概的组成(灰份和水份不计)。

通常用下列方法来区分瀝青的组份：

先用酒精处理瀝青，此时唯一可溶于酒精中的组份是瀝青

表 87

組 份	溶 解 性	特 征	大 約 含 量		
			天然 瀝青	人造石油瀝青	
			舒古罗 沃	烏拉爾产	巴庫产
烴类：环烷烴、 多聚环烷烴及甲烷烴 (矿物油)	溶于所有的烴 类中。不被粘土 所吸附	在氧化和聚合 时生成焦油	47.6	45.1	66.0
树脂： 烴类聚合的中间产物	溶于苯。能被 硅胶或活性粘土 所吸附	进一步氧化和 聚合时，生成瀝 青質	31.7	38.7	16.1
瀝青質：焦油烴聚 合、氧化或硫化作用的 产物	溶于苯，而不 溶于汽油及醇中	氧化及硫化 时，轉变为石 墨質	15.7	15.6	15.0
瀝青酸酐及其內酯	溶于苯，而不 溶于醇	在苯液中能被 碱所皂化	2.0	2.0	2.0
瀝青酸：具飽和特性 的高分子多聚环烷酸	溶于醇，不溶 于汽油	在人造瀝青中 含量极少	3.0	0.0	0.0

酸。

分离出不溶解的残余物后，用碱的酒精溶液进行处理，被皂化了的瀝青酸酐（內酯）則溶于溶液中。

再用汽油处理残渣，树脂和矿物油溶解于汽油中，然后把溶液过滤，此时不溶于汽油的瀝青質即残留在过滤器上。

最后，用活性粘土或硅胶从树脂和矿物油的混合物中萃取出（吸附）树脂来。

瀝青質和树脂也可能具有象飽和的、高分子的（由于聚合过程）、在桥键中含有O原子和S原子的多环化合物的特性。

为了了解瀝青一类的組份轉变为另一类組份的变化过程，应该指出，烴类由于脫氢作用及其他过程而获得不飽和度，故将被聚合而形成树脂，树脂受到与氧化或与硫結合有关的进一步的聚合作用而成为瀝青質。

• 最后，过剩氧的存在能引起瀝青質的氧化而变为瀝青酸，而在高温下則导致酸脫水而生成酸酐和內酯。

由此可以断定下列由低分子化合物轉变为較高分子的趋向:

烴类(油)——>树脂——>瀝青質

由烴类轉化为树脂具有明显的界限,而由树脂轉化为瀝青質則根本没有这种界限。尤其不可能想象这些組份能永恒不变地存在着。

在表88中列举出由油轉化为瀝青質时瀝青分子量的升高情况及其各組份性质的变化。

表 88

組 份	平均分子量	比 重	粘 度	顏 色
油—烴类	100~500	0.6~1.0	粘 稠 液	淡 色
低分子树脂	300~1000	1.0~1.1	易熔化的固体	黄 褐 色
瀝 青 質	不大于2000~6000	1.10~1.15	不熔化的固体	从褐色到黑色

瀝青的生成过程和老化过程首先是一連續的过程,因而应把各个組份看作具有整个过程中各个阶段特性的平均产物。

瀝青質中的含碳量比原来烴类所含者多得多,但它們还不是原料矿物油脫氢的极限。假如使瀝青質进一步聚合并随之蒸出挥发性产物,那么就可以观察到,它們将逐漸轉变为溶解度很小的物质——石墨質,进而轉变为不溶性的物质——半焦油質 (карбены)。应当指出,若石墨質只能完全溶解于二硫化碳,那末象煤一样的半焦油質在任何物质中就应是不溶的。

除了瀝青酸以外,石油瀝青含有天然瀝青的一切組份。它們的区别是石油瀝青含有較多的矿物油(石油瀝青中达到70%,而天然瀝青中只达到50%),以及較少的树脂和瀝青質。

天然瀝青在大多数场合下都是由石油所形成的。但是在自然界中这个过程的机理还远不能認為已經弄清楚。人們推想,自然界里石油的瀝青化,是由于一方面蒸出石油的低沸点餾份,另一方面重油残余物进行聚合、縮合和氧化的結果。

石油中树脂、硫和多聚环烷烴的含量愈多,則形成地瀝青的傾向愈大。

对于瀝青中这种或那种組份的評價,应当根据它們对瀝青本身性质的影响来判断。

瀝青質能賦予瀝青以硬度和高熔點，但是它会減低瀝青溶液的穩定性；樹脂能使瀝青具有可塑性和粘合力；礦物油能把瀝青沖淡，並降低其干燥性能，但是另一方面却能改善它的溶解度；石墨質和半焦油質（карбены）則能降低瀝青的溶解度。

顯然，瀝青質和樹脂乃是瀝青中對製造清漆最有價值的組份。

對於製造各種瀝青漆的瀝青有各種不同的要求，但是對它們总的要求應當是：可溶于植物油中，最好是可溶于石油烴中；揮發度最小；針入度小；伸展性好；軟化點高；着色力強；光澤好；酸值小（有機酸）；不含無機酸。

礦 產 瀝 青

蘇聯礦產瀝青的產地主要在伏爾加河、烏拉爾、高加索、土耳其斯坦、彼喬拉及克里木等地。在這些產地所產的瀝青中，下列幾種具有較大的意義：

舒古羅沃瀝青（шугуровский битум）（韃靼蘇維埃社會主義自治共和國）。能溶于苯，加熱時可溶于亞麻仁油中，含30%硫和大量油，具有耐酸性；軟化點（決定于蒸餾程度）為 $15\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。用舒古羅沃瀝青製成的清漆質量中等，但能制得柔軟的薄膜。

卡依羅夫瀝青（каировский асфальт）或**焦瀝青**（пиробитум）。發現于粘土質石灰石中。它的灰份含量依純度的不同而為 $0\sim 15\%$ 。含硫量4%，在苯中的溶解度為 $40\sim 90\%$ ，不溶解的殘渣為半焦油、石墨質及灰份的混合物，加熱至 200°C 時發生膨脹現象並放出蒸氣。卡依羅夫瀝青與舒古羅沃瀝青的共熔物是製造清漆用的優良原料。在 300°C 時可溶于亞麻仁油中。

彼喬拉瀝青（печорские битумы）（科密蘇維埃社會主義自治共和國）。是與植物殘余物混合的黑色固體物質，具有強烈的气味。地瀝青的含量達1.5%。其精選系就地用浮選法進行。精選後的產物含瀝青95~98%。瀝青的外形是細粒狀的黑色粉末或熔融的塊狀；其軟化點以克雷曼爾-薩爾諾夫（Кремер-Сарнов）儀器測定為 $110\sim 130^{\circ}\text{C}$ ，灰份1~5%；易溶于松節油及溶劑石腦油中。

根据烏拉諾夫的資料，浮选后的瀝青含矿物油25.6%、树脂17.1%、瀝青质44.4~56.1%、半焦油质0.16~0.32%。彼乔拉瀝青与硬瀝青的区别是前者所含瀝青质較多，而树脂及油較少。只有含油量在50%以下的熔融物才能很好地与植物油相溶混，当含油量很大时，就形成沉淀。假如是聚合油时，那末瀝青与油的溶混度就减低到25%。

薩特金瀝青。又称奧連堡瀝青，其組成依矿床深度的不同而不定。較好的瀝青是从較深的矿层中得到的，因此，應該在开采地进行分类。其軟化点为 $144\sim 216^{\circ}\text{C}$ ；比重 $1.04\sim 1.02$ ；含硫6~8%、灰份約0.83%、矿物油約23.1%、树脂胶质約13.0%、瀝青质約59%、半焦油质約3.4%。这种瀝青易溶于苯和溶剂汽油中。与植物油不易混合(不多于33%的油)，为了能使其与植物油溶混，可加入松香及其制品。

已經确定，薩特金瀝青熔化后，它的性質就变坏。而加入半流动性的石油聚合树脂后，則可促使瀝青無論在亲液性方面或与油的溶混性方面均得以提高〔2〕。

当瀝青熔化时，加入松香及其制品或苯駢呋喃树脂，則瀝青易与油化合〔3〕。可作为溶剂的有松节油，松节油与松香水的混合液，以及松香水与二甲苯的混合液。以这种熔融物制得的黑色清漆，其性質并不次于用硬瀝青制成的清漆。

高加索地瀝青 (кавказский асфальт)。諾旦涅勃 (нотанебский асфальт) 瀝青从液体купра制得(諾旦涅勃靠近巴吐米)。其軟化点的变动范围在 $65\sim 120^{\circ}\text{C}$ 之間；熔融性很好，易溶于有机溶剂中。它的經濟意义并不大，因为它含有70%不能被利用的矿物废料。庫塔依斯瀝青 (кутаиский асфальт) 是硬而脆的物质，与巴庫-阿普歇伦瀝青 (бакинский—Апшеронский асфальт) 相同，可用来制造烤漆和风干漆。

表89〔6〕所列為苏联各种瀝青族类的組成和物理性質，及其在各种瀝青岩中的含量(以%計)。

正确利用瀝青的主要任务，是合理选择从瀝青岩中提取瀝青的方法。因为瀝青的含量往往極少，所以最好在开采地就地提取。用萃取法从瀝青岩中提取瀝青的工艺过

表 89

瀝青	油	樹脂	瀝青質	半焦油質	軟化點, 以克爾曼-薩爾諾夫儀器測定	軟化點, 按環球法測定	比 重
成批生產的彼希拉瀝青	25~30.5	17~20	45~57.5	0~2.5	110~130°C	130~155°C	1.07~1.08
諾特金瀝青	15~23.5	13~29.5	49~68	2~19	149~210°C	—	1.05~1.15
卡爾肯希拉克萃取瀝青	28.5~30	16~17	55~58	—	120~130°C	—	—
巴赫洛夫萃取瀝青	12~25.7	18~28	56~60.3	—	110~140°C	—	1.07~1.08
硬瀝青	17~23	42~45	32~35	0.05~1	110~176°C	132~204°C	1.05~1.10

程如下：先將瀝青岩壓碎及干燥，然後將其裝入固定式萃取器中，該萃取器具有覆蓋過濾布帶的假底。

在研細的岩石上倒上二氯乙烷。溶劑經過岩石層使瀝青溶解，經過濾布後送去蒸餾。由於膠狀粒子具有自動過濾的性能，因之用這種方法才能很好地將其從岩石中清洗出來，使成品的灰份不大於1.3%。

蒸餾後，溶劑進入收集器和萃取器，而瀝青則進入蒸餾釜中，在此蒸出殘余的溶劑和揮發產物。

硬瀝青采自美國烏恩脫，以脈狀或層狀蘊藏在砂岩中。它具有很深的顏色，硬度大，有光澤，熔點約300°C。呈薄層時為褐色，含瀝青93~99%。

敘利亞瀝青產於敘利亞死海中。敘利亞瀝青質硬而脆，不含礦物雜質（含瀝青91~99%）。黑色具強烈的光澤，熔點>150°C。

石油殘余瀝青

在人造瀝青中，由石油殘余物制取的瀝青對蘇聯工業具有最大的意義。

首先必須了解石油瀝青及其各組份的組成。在各種組份中，我們先討論一下石油樹脂、瀝青質及瀝青酸的衍生物。

石油樹脂。樹脂的含量隨餾出物沸點的升高而增加。石油的汽油餾份不含中性樹脂。樹脂的平均分子量高於無樹脂石油產物的分子量。

樹脂可看作是氧化不飽和芳香烴和環烷烴的聚合或縮合產物。烴類在熱分解和氧化時也生成樹脂。在這種場合下，過程顯然是經過不飽和烴的生成及其聚合而進行的。樹脂的元素組成在 $C_{18}H_{26}O_2$ 至 $C_{66}H_{94}O_2$ 之間。樹脂主要是

多环化合物，其分子中平均含有一个双键。

当中性树脂进行加热和吹入空气时，分子将进一步聚合（例如在貢布林石吸附剂等的影响下）而生成分子量較高的瀝青質。

树脂的元素組成大致相同，而与制得树脂所用石油无关；不同的石油树脂，其分子量也大致接近，在260~500的范围内，而且馏出物的分子量愈大，树脂的分子量也愈大。

因此，树脂是由石油經过渡到瀝青質的第一个阶段；由于聚合作用的緣故，树脂的碘值不大。

石油瀝青質。它的分子量很高；能溶于苯及其同系物、氯仿、二硫化碳及石油焦油中。瀝青溶解时先发生膨胀。

当与低沸点馏份（例如石油醚）作用时，从溶液中析出瀝青質，而与沸点較高的馏份作用时，瀝青就逐渐发生胶凝。

瀝青質能够在芳香烴、树脂，以及其他可使其膨胀的物质存在时溶解，而采用其他溶剂时则沉淀。

石油中瀝青質的分子量随芳香烴和树脂的浓度及甲烷烴和环烷烴含量的不同而异。

因此，石油瀝青質是各种中性树脂縮合产品的混合物；按化学特性來說，它們与中性树脂相似，并且是多环化合物。在縮合过程中，当进行加热和通入空气时，即生成石墨質（仅溶于二硫化碳中）和半焦油質（完全不能溶解）。

無論采用何种原料制备，各种瀝青質的元素組成都十分相近。

瀝青酸及其酸酐。瀝青酸乃石油及其馏出物中主要烴类的氧化和縮合的产物。

显然，瀝青酸是一种羧基酸，因为它除了羧基外，还含有羧基。它与环烷酸的區別在于其环构較大、含有羧基，以及不論酸本身或其銅盐均不溶于石油醚中；酸值80~100；皂化值120~150；碘值15~25。

瀝青酸不溶于苯，但溶于醇。

从石油残余物制取固体瀝青有三种基本的方法。

I. 用过热蒸汽蒸餾焦油获得原来含有的残余石油瀝青。由瀝青基石油所得产率約为35%。蒸餾是用280~295°C的水蒸汽在

一組蒸餾釜（由9~15个蒸餾釜組成）中进行的。由非瀝青基石油所得瀝青的产率約为12%。

用这种方法获得的瀝青的針入度在160~200和90~120范围内；軟化点 $<100^{\circ}\text{C}$ ，溶解度的大小依其处理方法而定。原有的残余瀝青可以在正常压力下或在真空下蒸餾焦油获得。瀝青的缺点是它与植物油的熔融物不稳定。

I. 用空气氧化軟瀝青制取氧化（吹入空气氧化的）石油瀝青。这种方法比蒸餾法經濟，因其产率較大，并且可能从非瀝青基石油中获得瀝青。此外，按此方法制得的产品比残余瀝青的弹性好，粘度高而且耐热。这是由于瀝青中有油、酸和內酯存在的緣故。

制取步驟：1)将軟瀝青由 $250\sim 290^{\circ}\text{C}$ 冷却到 170°C 及2)将軟瀝青在 250°C （石蜡基石油为 300°C ）的温度下氧化18~40小时；制取耐熔的瀝青时，温度为 300°C ，氧化时间为48小时。

下列因素对氧化的进行有影响：1)提高温度能增加瀝青的脆性并降低溶解度（同时瀝青質将逐漸轉变为石墨質和半焦油質）；2)空气的速度和数量。有过量空气是很危险的，因为此时可能引起火灾；为了加速瀝青的氧化，最好使用含油量不高的軟瀝青，因为油能阻碍瀝青的氧化。

氧化时发生：1)由矿物油生成酸、酸酐及內酯；2)軟瀝青中的烴类为空气脱氢氧化而生成水；同时，一小部分氧与軟瀝青相結合而成为軟瀝青的组分；3)聚合作用，这表现在油类逐漸轉变成树脂（经过不饱和烴的阶段）及树脂轉变成瀝青質；4)餾出矿物油；5)在通入空气或在硫的作用下生成大量石墨質和半焦油質。

長時間氧化将导致生成可溶性树脂含量不高的瀝青。

用氧化法制取瀝青时，可以向瀝青內加入各种添加物，也可以不加添加物。添加物能加速氧化过程，提高产品的硬度，并能中和存在的酸，但与此同时，矿物添加物（石灰）往往会使溶解度变坏。添加各种物質（例如硫）后，即得所謂硫化瀝青。有机酸（例如松香）則几乎总是能促使溶解度增高。

氧化石油軟瀝青溶解度的大小依其加工方法与加工条件而定。

II. 氧化和蒸餾方法在于用过热蒸汽进行蒸餾，同时用空气氧化石油軟瀝青。这种方法常用来制备最硬的瀝青。

由石油残余物制得的瀝青与天然瀝青的区别如下：1)石油瀝青含有极少量（少于1%）的灰份，并且不含 CaSO_4 ；2)含有很多矿

物油；3)含硫量极少，但硫与瀝青不易化合，加热到 200°C 时，就分解出 H_2S ；4)石油瀝青中不含或含有极少量的游离瀝青酸。

石油瀝青的元素組成（以%計）列于表90中，族类組成列于表91。

表 90

瀝 青	C	H	S	O	N
由格罗茲內石油制得者	86.0	12.6	0.1	1.2	0.1
由石油站石油制得者	86.2	12.4	0.02	1.2	0.17

表 91

瀝 青	瀝青的組成，%				性 質		
	瀝青質	树脂	油	不溶殘余物	軟化点 (按环球法)	延伸度	針入度
由烏拉尔石油制得者	15.6	38.8	46.1	0.5	33	57	—
由克斯諾達爾斯克石油制得者	39.0	17.0	46.0	0.6	110~135	0	0.5
烏赫金漆用瀝青	32.0	28.0	43.0	—	110~135	0	0.5
格罗茲內漆用瀝青	41.0	15.0	46.5	0.8	110~135	0	0.1
由比那加金石油制得者	24.5	4.5	62.7	1.2	56	42	53

漆用瀝青的皂化值为 $7\sim 10$ ；酸值 $0.1\sim 0.5$ ；灰份 0.3 ；閃点 250°C 。

ГОСТ 1544—46的石油瀝青是用氧化方法，或用蒸汽或在真空下蒸出石油挥发部分后而制成的，这种瀝青应符合下列要求（表92）：

其他瀝青〔3〕

脂肪酸蒸餾所得殘余物。用过热蒸汽蒸餾脂肪酸混合物，或油酸和硬脂酸的混合物后所余下的黑色树脂状物质称为硬脂酸瀝青，这种瀝青能赋予清漆以优良的性質。硬脂酸瀝青是一种复杂的混合物，在其組份中有羧酸、內酯、內酐、中性脂肪、烴类、瀝青質和一些金属皂。此外，在瀝青中还含有少量由分裂脂肪用的催化剂的殘余物生成的硫化物。

表 92

物理-化学性质	各种牌号的指标					試驗方法
	I	I	II	IV	V	
在25℃时按李卡得 遜法測得針入度的范 围.....	121~200	71~120	41~70	21~40	5~20	ОСТ 17872 М.И.66—40
伸展性(延伸度)在 25℃时, 厘米.....	≥100	≥50	≥40	≥3	≥1	ОСТ 17872 М.И.62—40
軟化点(按环球法), ℃	≥30	≥40	≥50	≥70	≥90	ОСТ 7872—39 М.И.35a
在二硫化碳、氯 仿、三氯乙稀或苯中 的溶解度, %.....	≥99	≥99	≥99	≥99	≥99	ОСТ 7872—39 М.И.36a
在163℃时保持5 小时的重量损失, %	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	按本标准第五条
残余物的針入度 (在測定重量損失 后), 为原来針入度数 值的%.....	≥60	≥60	≥60	≥60	≥60	ОСТ 17872 М.И.66—40
閃点(用勃連肯閃 点仪測定), °C.....	≥200	≥200	≥200	≥230	≥230	ОСТ ВКС7872 М.И.12Д—35
在生产地方时的含 水量.....	痕迹	痕迹	痕迹	痕迹	痕迹	ГОСТ 2477—44

在表93中列举了瀝青組成随蒸餾程度而变化的数据。

表 93

硬脂酸瀝青种类	熔点, °C	皂化值	皂化后瀝青状残余物	
			%	状态
軟 瀝 青	液体	106.2	34	粉 末 状
"	"	91.2	49	"
中 硬 度 瀝 青	接近40	49.8	64	軟
"	"	37.6	90	硬
硬 瀝 青	接近70	33.3	~100	硬