

油漆结构学 与施工

下 册

国防工业出版社

油漆结构学与施工

(下 册)

天津油漆厂、北京航空学院 合编

国防工业出版社

内 容 简 介

全书共分上下两册。下册主要包括：有机硅漆类及其在工业上的应用；挥发型漆类及其施工；水溶性漆；油漆施工与漆膜老化；油漆的性能测试与检验方法；有机高分子化合物简介及成膜理论等。

本书可供国防工业及其它工业油漆专业的技术人员、工人参考；也可供大专院校的有关专业师生参考。

油 漆 结 构 学 与 施 工 (下 册)

天津油漆厂、北京航空学院 合编

国防工业出版社出版

北京市书刊出版业营业许可证出字第074号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

上海商务印刷厂排版 国防工业出版社印刷厂印装

850×1168 1/32 印张11 1/4 297千字

1978年5月第一版 1978年5月第一次印刷 印数：00,001—18,000册

统一书号：15034·1618 定价：1.40元

前 言

在毛主席的无产阶级革命路线的指引下，在以华主席为首的党中央的英明领导下，工业学大庆，农业学大寨运动蓬勃发展，社会主义建设事业欣欣向荣，形势一片大好，在这种形势的鼓舞下，我校油漆施工教学组遵照毛主席关于“教育要革命”的教导，坚持走开门办学的道路，先后几次到天津油漆厂实行厂校挂钩，征求对书稿编写的意见，在厂的大力赞助与合作下，使这本教学参考书得以早日脱稿。

本书在编写过程中体现了教学、科研、生产三结合原则，也体现了领导干部、工人、技术人员的三结合，使我们深深体会到“思想上政治上的路线正确与否是决定一切的”这一伟大真理的重要性。我们也深刻感觉到社会实践是个大课堂，有关厂矿企业把高等院校开门办学的任务看成是办社会主义组成部分，使我们师生受到了一次深刻的阶级教育和路线教育。

本书在编写中难免还存在一些错误和缺点，恳请读者提出批评和指正。在编写过程中由天津油漆厂的有关同志执笔，最后由北京航空学院油漆施工教学组负责整理编写，并由有关单位提出了许多宝贵意见，在此致谢。

北京航空学院油漆施工教学组

目 录

第八章 有机硅漆类及其在工业上的应用

第一节	概述	1
第二节	硅化学的特点	2
第三节	有机硅单体的制备及其性质	4
第四节	聚有机硅氧烷的形成	12
第五节	有机硅树脂	17
第六节	有机硅树脂漆用颜料的选择及有机硅磁漆、底漆、腻子 举例	23
第七节	有机硅聚合物的新发展	26
第八节	施工中有关注意事项及应用实例	29

第九章 挥发型漆类及其施工

第一节	天然树脂漆的应用	34
第二节	纤维素漆	35
第三节	乙烯类树脂漆	60
第四节	丙烯酸树脂漆	100
第五节	橡胶涂料	124
第六节	乳胶漆	144

第十章 水溶性漆

第一节	水溶性漆简介	156
第二节	水溶性漆的优缺点	157
第三节	电泳涂漆的机理	158
第四节	水溶性漆的制造	162
第五节	工件电泳前的表面处理及电泳设备的选择	176
第六节	电泳工艺参数的选择及对电泳漆膜的影响	189
第七节	电泳涂漆中易出现的问题及处理方法	197
第八节	技术指标及检验方法	200

第十一章 油漆施工与漆膜老化、“三防”性能测试

第一节	表面处理	202
第二节	涂料的正确应用	226
第三节	干燥及设备	246
第四节	除旧漆的配方及方法	249
第五节	油漆成膜后病态及处理方法	252
第六节	油漆老化性能测定	260
第七节	油漆“三防”性能测试	282
第十二章	油漆的一般检验方法	
第一节	取样验收须知	291
第二节	油漆质量检查的内容	292
第十三章	有机高分子化合物简介及成膜理论	
第一节	有机化合物的特征和分类	307
第二节	官能度的概念	312
第三节	高分子化合物的一般概念	314
第四节	加聚反应及以此为基础的高分子化合物	316
第五节	缩聚反应及以此为基础的高分子化合物	323
第六节	油漆成膜理论	329

第八章 有机硅漆类及其在工业上的应用

第一节 概 述

有机硅高分子化合物是属于“元素有机高分子化合物”中的一部分。“元素有机高分子化合物”是指在高分子化合物中构成主链的原子,除了碳、氮、氧或硫原子以外,尚有其它元素的原子参加,甚至全部是其它元素的原子。在元素高分子化合物的主链上,带有大小不同的有机基团。从组成、结构、性质来看,它们具有一般无机物质的性能如耐热性、耐燃性及硬性。又带有有机高分子化合物的绝缘性、热塑性和可溶性。是介于无机化合物和有机高分子化合物之间的化合物,又称为半无机高分子化合物。

有机硅高分子化合物, 主链由 $\begin{array}{c} | \\ \text{—Si—O—Si—O—} \\ | \end{array}$ 键构成, 可以通过有机硅化合物(单体)本身聚合或缩聚而成。由于 Si—O 键键能大 (89 千卡/克分子), 所以有机硅高分子化合物具有很高的耐热性, 其侧链具有有机基团, 因而具有一般高分子化合物的韧性、高弹性及可塑性, 还具有优良的抗水性、绝缘性、耐寒性及耐腐蚀性等。

有机硅高分子化合物按其结构不同可制成各种塑料(压塑粉、层压塑料)、橡胶、硅油、硅清漆及涂料等, 这里只重点介绍有机硅树脂及漆在涂料工业的应用。

有机硅聚合物都是由共价键相连的重复链节构成的高分子。与很多金属与非金属都可以形成共价键, 因此, 也可能得到元素有机高聚物。表 8-1 所列为在周期中可形成共价键的元素。

这些元素组成的高分子化合物, 除有机硅聚合物已投入工业

表 8-1 可形成共价键的元素

周 期	族			
	III	IV	V	VI
2	B	C	N	O
3	Al	Si	P	S
4		Ti Ge		Se
5		Zr Sn		
6		Pb		

化生产外, 其它类型高聚物虽尚未进行生产, 还都处于研究阶段, 但由于这些类型的元素高聚物, 具有特殊的耐高温、高温绝缘性及化学惰性, 无疑将使它们获得迅速发展和广泛应用。

第二节 硅化学的特点

在周期表中, 硅是第四族元素, 位于碳之下, 硅也能与氢、氧及其它元素形成各种化合物, 能给出电子又能接收电子, 但其给出电子能力及金属性质比碳为强, 这影响到这两种元素的化学反应及生成化合物的性质。

硅与碳性质上的不同, 有以下几方面:

1. 硅的原子量为 28.09, 能形成结晶形与无定形, 熔点为 1420°C , 细分散的硅具有吸湿性。而碳不熔化、不挥发, 于 3000°C 时变为蒸汽, 不具有吸湿性。

2. 硅与碳比较, 硅较易与氮及卤素反应, 但氧化反应难于进行。酸对硅、碳均不起作用。

3. C—C 键结合力大, 键能为 58.6 千卡/克分子, 而 Si—Si 键结合力小, 键能为 42.5 千卡/克分子。所以碳能形成很长的碳链, 而硅不能形成很长的链(最多只有 14 个); 但硅却能与其它元素形成比较牢固的键(见表 8-2)。

4. 硅和碳的各种化合物对水解作用的稳定性相差极大。常温下有酸和碱存在时, 碳与氢、卤素、氮、硫的化合物均不水解, 但

表 8-2 碳、硅与几种元素所成键的键能

键	键能 千卡/克分子	键	键能 千卡/克分子
Si—Si	53.0	C—C	58.6
Si—C	76.0	C—H	87.3
Si—H	76.0	C—F	107.0
Si—F	135.0	C—Cl	66.5
Si—Cl	91.0	C—Br	54.0
Si—Br	74.0	C—I	45.5
Si—I	56	C—O	70.0
Si—O	108		

硅与这些元素的化合物在同样条件下却易水解。

5. 碳碳之间能形成双键、叁键,而硅硅之间只能形成单键。

6. 在 Si—O 键中,键极性大,约有 50% 的离子性 $\left(\overset{\delta+}{\text{Si}}-\overset{\delta-}{\text{O}}\right)$;

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \overset{\delta+}{\text{Si}}-\overset{\delta-}{\text{O}} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$),它能减弱外部电场的作用,故对硅原子上所连的烃基

有保护作用。加强了对热氧化的稳定性。这种保护作用取决于烃基的大小,烃基越大则保护作用就越小,从而有机性就越强。如乙基硅氧烷其裂解温度比甲基硅氧烷低,如苯基硅氧烷其体积虽然大,但由于其形成共轭体系,对热和光的稳定性比甲基硅氧烷高。

表 8-3 烃基-硅键(R—Si 键)的共价键能与烃基种类的关系

R	R—Si	共价键能 千卡/克分子
CH ₃ —	CH ₃ —Si	75
C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₅ —Si	62
n·C ₄ H ₉ —	n·C ₄ H ₉ —Si	52
CH ₂ =CH—	CH ₂ =CH—Si	71

有机硅高聚物在空气中 150℃ 长期不会变质,聚二甲基硅氧烷在 250℃ 时,仅轻微裂解,但在 300℃ 以上长期受热会发生变

质,这是由于硅原子上有机基团在空气中逐渐氧化的结果。

第三节 有机硅单体的制备及其性质

一、有机硅单体的制备

有机硅单体是制备有机硅高聚物的基本原料,是具有反应活性的原子或基团的硅有机化合物。例如苯代三氯硅烷($\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$)、二甲基二乙氧基硅烷 $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$ 等。

有机硅单体的种类较多,工业规模投产的已有数十种。每种单体的制备方法不同,每种方法所采用的工艺路线亦不同。

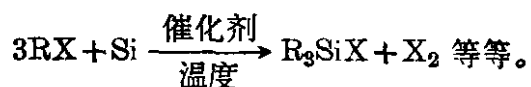
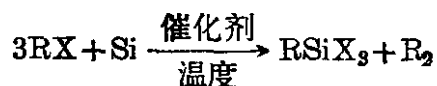
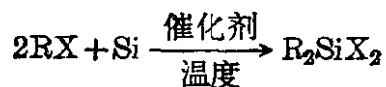
制备有机硅高聚物的单体有烃基烷氧基硅烷、烃基乙酰氧基硅烷、烃基氯硅烷等等。目前工业上应用比较广泛的单体是烃基氯硅烷,通式为 $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$ 。其中 R 可为烷基、烯基、芳基等。R 可为相同的有机基,亦可为不同的有机基。也可在有机基中引入极性原子或基团,例如 Cl、F、CN、 NH_2 等等。

根据所要求的有机硅高聚物的性能,可选用具有一定有机基团的有机硅单体。

在制备有机硅单体的方法中,主要有以下三种:

(一) 直接合成法

此法系以元素硅和烃基卤化物,在一定温度及在有催化剂的存在下,进行气固相接触催化反应。得到的产物是一多组份的混合物。其化学反应有:



X 代表卤素。工业生产上都以氯代烃为原料。R 为 CH_3 —; C_2H_5 —; C_6H_5 —; $\text{CH}_2=\text{CH}$ —等等。

元素硅要加工成具有一定细度的粉状物。细度随所制备单体的种类及其所采用的工艺不同而异。

不同烃基氯化物合成反应的温度亦不同。例如用氯甲烷合成甲基氯硅烷时, 反应温度在 $260\sim 320^{\circ}\text{C}$, 用氯化苯合成苯基氯硅烷时反应温度则在 $430\sim 500^{\circ}\text{C}$, 反应温度的不同, 主要与氯代烃的分子结构有关。

催化剂主要用 Cu。其用量根据不同的反应可为硅的 $10\sim 40\%$ 。将铜和硅制成具有反应活性的触体。活性大小与硅铜触体的制备方法有着密切的关系。

根据实际需要, 可加一些助催化剂, 例如 Zn、Al、Sn、Sb、Ag、Co、Mo、Mn、Zr 等金属或其氧化物、氯化物以调节反应生成物的组份。

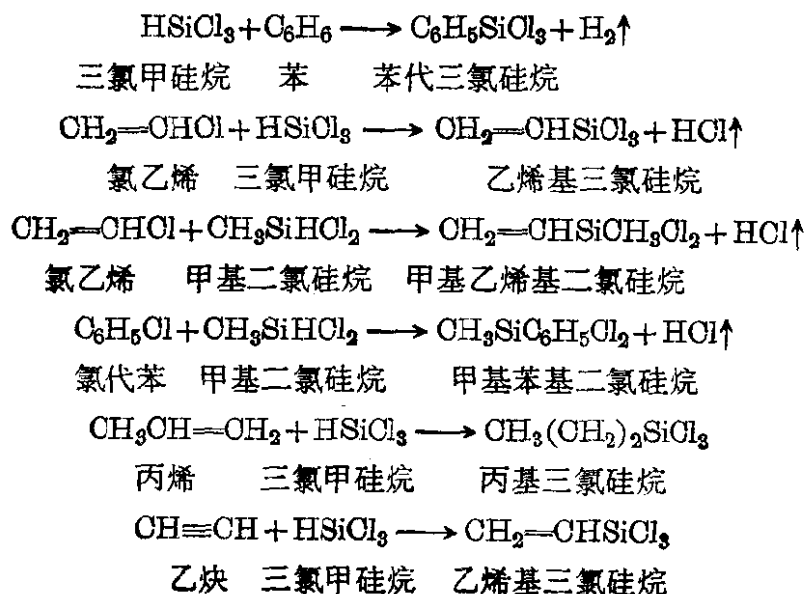
原料温度、反应系统的压力、氯代烃的空间流速、设备结构及其它介质的存在对反应效果都有一定的影响。

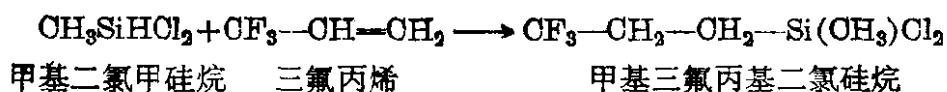
直接法合成所获得的产物为一多组份的混合物, 需经分离达到一定纯度的单一组份。

本法的特点是: 工艺简便; 可连续化大生产; 成本较低。因此成为目前生产有机硅单体的主要方法。

(二) 利用 Si—H 键缩合加成的合成法

在高温、高压或某种催化剂的存在下, 具有硅氢键的氯硅烷、烃类或其衍生物, 通过缩合反应脱去 H_2 、 HCl 或通过不饱和键的加成反应, 合成有机氯硅烷单体。例如:





以上合成反应的效果与原料的纯度及配比、温度、压力、催化剂的选择、用量及其制备方法有关。

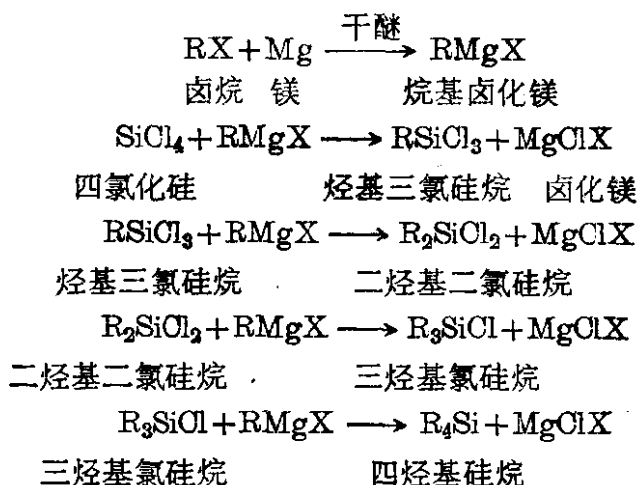
合成条件的确定,要根据每一具体反应的需要而定。

利用这类方法制备有机硅单体的特点是:工艺过程简便;产物组成比较单纯;易分离精制;但需要中间体。此法合成一些具有不饱和基或混合有机基的氯硅烷比较适宜。

为满足生产特殊用途有机硅高聚物的需要,这类方法的工业生产有了较快的发展。

(三) 有机金属合成法

以一定金属和卤化烃与四氯化硅或正硅酸乙酯、烃基氯硅烷,在溶剂的存在下进行反应。而得到各种有机基团的硅的单体。例如:



式中: R 为烃基, X 为 Cl、Br、I。

控制适当的原料比,可得到具有一定官能度的有机硅单体。

如果用 RCl、Mg 和 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (也做溶剂) 共同反应,可生成 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}$ 类的单体。

此种方法虽然工艺过程复杂;需要使用大量溶剂;成本高等缺点。但用此方法易控制产品组份。而且可制备具有混合有机基或特殊高级有机基的有机硅单体。因此在实验室和工业生产上仍具有一定价值。

二、烃基(芳基)氯硅烷的性质

(一) 物理性质

1. 大部分烃基(芳基)氯硅烷均为无色液体(三苯基氯硅烷在室温下为固体)与空气中的水分接触,发生水解而释出氯化氢,故具有强烈的刺激性。单体接触人体皮肤会引起化学灼伤。

2. 烃基(芳基)氯硅烷的比重均大于 1,但随氯原子数目及有机基团分子量的不同而变化。有机基团数目增加;分子量加大;比重随之减少。如三甲基氯硅烷比重为 0.85。

3. 烃基(芳基)氯硅烷的沸点变化范围很广,随硅原子上有机基团数目的增加而提高。但甲基氯硅烷没有这种规律性。

4. 溶解性,烃基(芳基)氯硅烷在醚类、酯类、芳香烃及卤代烃中溶解性能良好。

烃基(芳基)氯硅烷的物理性质,见表 8-4。

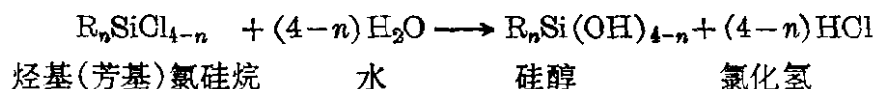
表 8-4 烃基(芳基)氯硅烷的物理性质

名 称	化 学 式	沸 点 (°C)	折光率 (n_D^{25})	比 重 (d_4^{25})	闪 点 (°C)
甲基三氯硅烷	CH_3SiCl_3	66.1	1.4085	1.27	8.9
乙基三氯硅烷	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$	99.5	1.4257	1.236	1.4
苯基三氯硅烷	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	201	1.5240	1.321	90
乙烯基三氯硅烷	$\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$	92.0	—	1.28(20°C)	28
二甲基二氯硅烷	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	70.2	1.4023	1.073	-9
二乙基二氯硅烷	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	130.4	1.4309	1.053	28
二苯基二氯硅烷	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	304	1.5773	1.218	—
二乙烯基二氯硅烷	$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SiCl}_2$	118~119	—	1.08(20°C)	—
三甲基氯硅烷	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	57.7	—	0.846(20°C)	—
三乙基氯硅烷	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl}$	143.5	—	0.925(20°C)	—
三苯基氯硅烷	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$	365.0	—	—	—

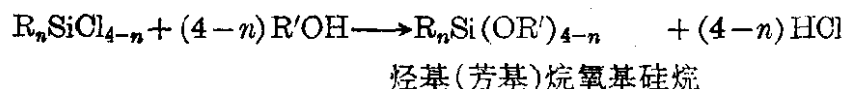
(二) 化学性质

1. 水解反应

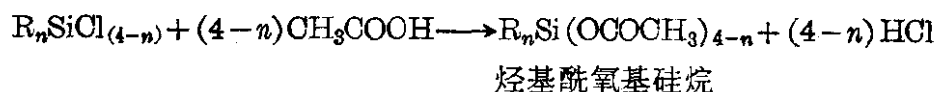
烃基(芳基)氯硅烷中与硅原子直接相连的氯原子,遇水极易发生水解作用,生成硅醇和氯化氢。如:



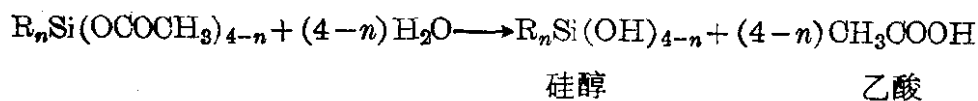
2. 与醇类作用发生醇解反应,生成烃基(芳基)烷氧基硅烷。



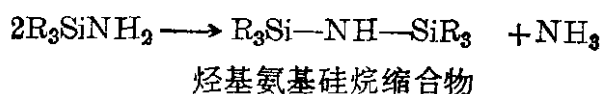
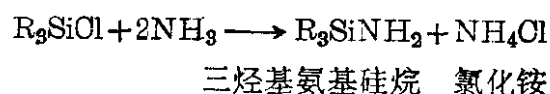
3. 酰氧基化反应 与有机酸相互作用,氯原子被 $\text{RCOO}-$ 取代:



反应产物烃基酰氧基硅烷极易被水解而成硅醇。若以碳酸钠水溶液进行水解时,反应更易进行。



4. 烃基(芳基)氯硅烷与氨相互作用,能生成初生的取代物——胺,也可生成胺的缩合物



三、其它几种重要单体

(一) 烃基(或苯基)烷氧基硅烷

烃基(或苯基)烷氧基硅烷系原硅酸分子中有一、二或三个烷氧基被有机基所取代的产物。共分三类:

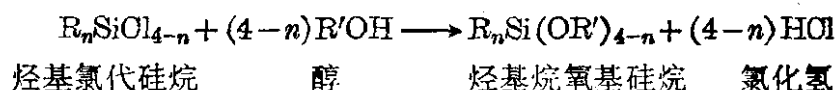
1. 烃基三烷氧基硅 $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ ——三官能度;
2. 二烃基二烷氧基硅烷 $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$ ——二官能度;
3. 三烃基烷氧基硅烷 $\text{R}_3\text{SiOR}'$ ——一官能度。

烃基(苯基)烷氧基硅烷的水解与缩聚反应过程较烷基或芳基

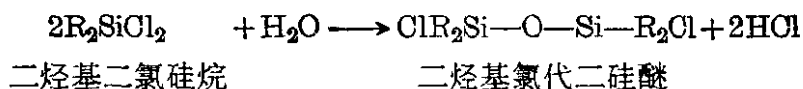
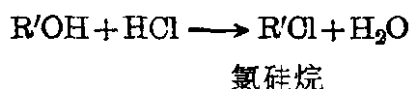
氯硅烷缓和并较易控制,这对制取一定质量的有机硅高聚物是很重要的。因此除烃基或芳基氯硅烷外,烃基(或芳基)烷氧基硅烷也可用来制造有机硅高分子化合物。

1. 烃基(或苯基)烷氧基硅烷的制备方法有两种:

(1) 以醇酯化烃基(芳基)氯硅烷

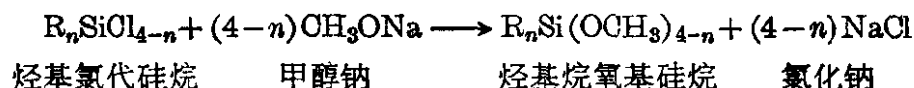


由于氯化氢和醇相互作用的结果,反应析出水,使烃基(芳基)氯硅烷发生水解作用。



使用甲醇或乙醇时,副反应较大,若用高级醇副反应能大大减少。

有中和剂存在时进行反应,可避免副反应的发生。

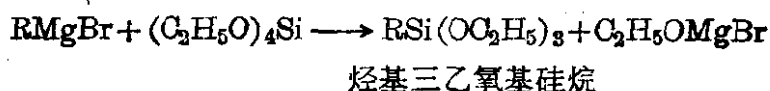


以醇酯化烃基(芳基)氯硅烷的生产过程,就是将烃基(芳基)氯硅烷与醇共热,直到无氯化氢释出为止。反应产物可用精馏的方法分离出各种单一产物。

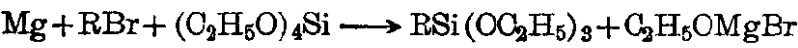
(2) 利用金属有机化合物(镁或锂以及锌有机化合物)在钠存在下,以有机基取代原硅酸酯中的烷氧基或芳氧基,或卤代正硅酸中的卤原子。使用最普遍的为镁有机化合物(锌有机化合物易着火,锂有机化合物价格贵)。

其方法有二种:

① 将四乙氧基硅烷加入镁有机化合物中



② 以一卤代烷与四乙氧基硅烷的混合物直接与金属镁作用。



上述两种方法能制得一、二与三烷基烷氧基硅烷。反应产物可用精馏的方法分离成各种单一产物。

2. 烷基(或苯基)烷氧基硅烷的性质

(1) 物理性质

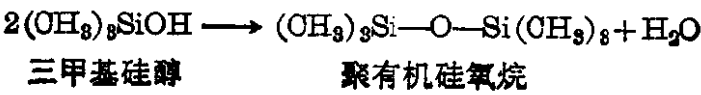
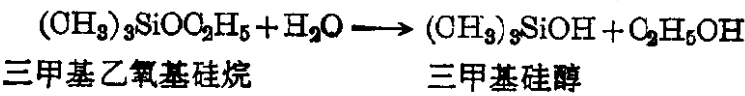
烷基(或苯基)烷氧基硅烷为无色液体。都易溶于醇类、醚类、酯类、氯代烃与芳香烃中。几种烷基(或苯基)烷氧基硅烷的物理性质,见表 8-5:

表 8-5 烷基(苯基)烷氧基硅烷的物理性质

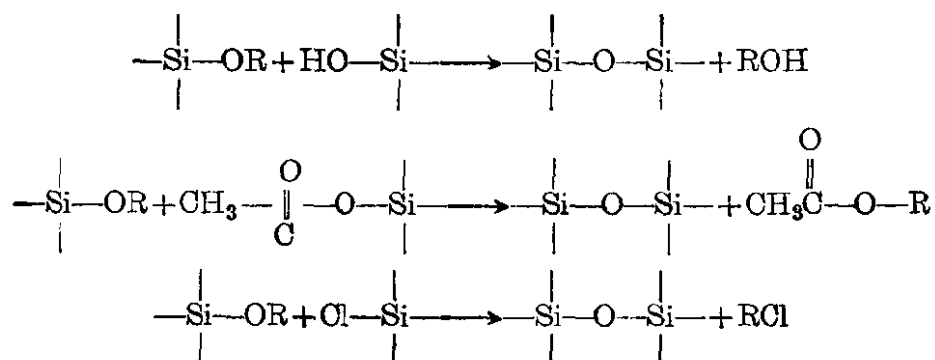
名 称	分 子 式	沸点(°C)	比重(d_4^{20})	折光率(n_D^{20})
甲基三乙氧基硅烷	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	143.5	0.855 (25°C)	1.3820 (25°C)
乙基三乙氧基硅烷	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	158.5	0.921	1.3853
苯基三乙氧基硅烷	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	233~234	1.013	—
二甲基二乙氧基硅烷	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	113.5	0.830	1.3775 (25°C)
二乙基二乙氧基硅烷	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	155~156	0.8752	—
二苯基二乙氧基硅烷	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	302~304	—	—
三甲基乙氧基硅烷	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$	75.7	0.757	1.3741
三乙基乙氧基硅烷	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$	153.0	0.8414	1.4714
乙烯基三乙氧基硅烷	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	159.0	0.90	—

(2) 化学性质

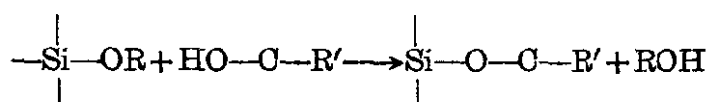
① 烷基(苯基)烷氧基硅烷易被水解,最终产物为线型或支链型结构的聚有机硅氧烷。



② 与其它连于硅原子上的异官能团反应时,生成 $\begin{array}{c} | \\ \text{—Si—O—} \\ | \end{array}$ $\begin{array}{c} | \\ \text{—Si—} \\ | \end{array}$ 链。



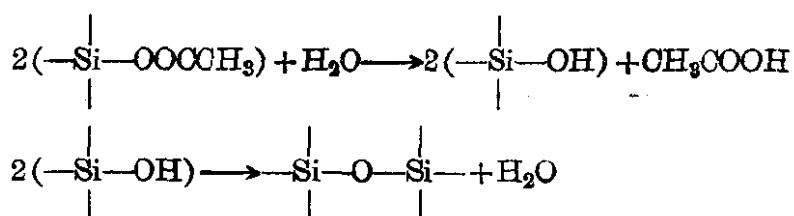
③ 能与有机化合物(或高聚物)中的一OH 反应。



这是利用含有一OR 官能基的有机硅来改性树脂的途径。

(二) 甲基(苯基)乙酰氧基硅烷

其通式为 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_{4-n}$ 。极易水解,放出醋酸,较氯硅烷类单体水解放出 HCl 腐蚀性小。在隔绝空气下储存稳定,一旦露置空气中,即能由于空气中的潮气(水分),引起水解及脱水缩合。



(三) 有机硅胺单体

通式为 $\text{R}_n\text{Si}(\text{NH}_2)_{4-n}$; $\text{R}_n\text{Si}(\text{NHR})_{4-n}$; $\text{R}_n\text{Si}(\text{NR}_2)_{4-n}$ 。其 —N 键极易水解,生成硅醇及有机胺类。

