

硅漆的常温干燥问题

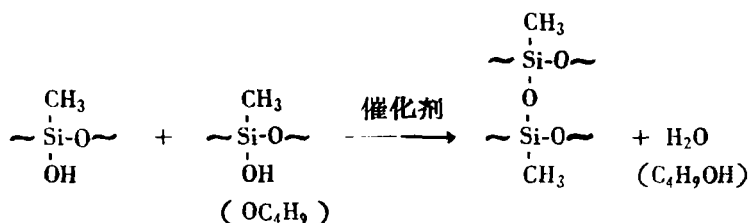
II 常温干燥甲基硅漆的防潮绝缘及防护性能与若干应用试验*

林尚安 杨维增 黄世英 张远和 余康 冯允公

(化学系)

我国华南地区气温高,湿度大,沿海一带及船上常受盐雾影响,精密仪器及电讯设备往往受潮腐蚀失真损坏。甲基硅漆具有较好的耐热、防潮绝缘、防震、抗大气及化学腐蚀等性能,但一般需要在150—200°C下长时间烘烤才能干燥,这除了增加涂膜工艺设备困难外,许多不能耐热烘烤的设备材料(包括精密的元件)也因而不能使用硅漆为保护涂料;若能解决硅漆不需高温烘烤而能常温干燥,是有很大大实际意义的。

本文乃报导作者所研究配制的常温干燥甲基硅漆的性能及其若干应用试验的结果。作者于第1报^[1]已报导过甲基硅漆的合成方法,系用直接法所得之甲基氯硅烷,经20个理论板值的分馏柱分馏取62—71°C馏份,其中主要含有二甲基二氯硅烷和一甲基三氯硅烷(含氯量为59—67%),再与四氯化硅配合得各种不同总含氯量(66—70%)的配方,以甲苯为溶剂,顺次进行部分丁醇解,分步水解及热缩合后,加入甲苯配成40%浓度的甲苯—丁醇溶液即成甲基硅漆,其存放稳定期约为一年。在涂膜前加入1—3%的干燥催化剂,则漆膜可在常温(20—30°C)下干燥,干燥的机理可认为系硅树脂大分子中的羟基及丁氧基在催化剂作用下脱水或脱丁醇而交联所致,如下式所示:



催化剂为二丁基二乙酸锡,乃按文献方法加以改进合成而得,系无色透明高沸点液体^[1]。

现将此种常温干燥甲基硅漆的性能(特别是防潮及防腐蚀的性能)及若干应用试验报导如下:

* 本文于1962年12月全国腐蚀和防护学术报告会(上海)上报告。

一、催化剂含量对漆膜的干燥时间、电性能、热弹性、热损耗的影响

表1. 催化剂对甲基硅漆膜干燥时间及其电热性能影响

编号	树脂浓度 %	催化剂量 %	干燥温度 °C	干燥时间 (小时)	热弹性 (小时)		表面电阻系数 ρ_s 欧姆		体积电阻系数 ρ_v 欧姆·厘米		电击穿强度 Enp(千伏/毫米) 浸水24小时
					120°C	180°C	常态	浸水 24小时	常态	浸水 24小时	
P7	40	0	120	46	> 200	65-80	10^{14}	10^{13}	$> 10^{14}$	$> 10^{14}$	52
		1.5	120	< 1	> 200	50-65	10^{14}	10^{13}	10^{16}	10^{14}	38
			室温	36	130-140	50-60	10^{14}	10^{13}	10^{15}	10^{14}	33
S2	40	0	120	36	> 200	> 120	$> 10^{14}$	10^{14}	$> 10^{16}$	10^{16}	54
		1.5	120	< 1	> 200	55-70	10^{14}	10^{13}	10^{16}	10^{14}	40
			室温	36	130-140	50-60	10^{14}	10^{13}	10^{14}	10^{13}	45

表2. 常温干燥甲基硅漆漆膜的热损耗

编号	树脂浓度 %	催化剂含量 %	漆膜干燥温度 °C	受热温度 °C	漆膜热损耗 * %				
					1小时	25小时	53小时	76小时	122小时
P7	40	1.5	室温	120	3.47	6.66	7.02	7.23	7.51
			(36小时干)	180	6.56	10.62	10.94	11.39	12.30
S2	40	1.5	室温	120	5.07	8.53	8.96	9.17	9.37
			(36小时干)	180	8.85	11.69	12.27	12.44	12.53

*注: 以室温下刚干燥漆膜重为基数

由表1可知常温干燥甲基硅漆的防潮绝缘性能是优良的, 在后续应用试验中, 从表8也可说明这点。

表2中甲基硅漆的漆膜在室温下刚干燥后, 即进行热处理, 以测定其重量损失百分数, 在前25小时, 失重率增加较快, 是由于刚干燥的漆膜中, 可能尚含有残留溶剂及小分子物质挥发所致, 并非全系大分子硅化合物的失重。其后, 则失重率增加很小而趋于平稳, 故作为防潮绝缘漆应用, 其耐热性还是很好的。

二、耐化学腐蚀及溶剂的性能

试验方法是将大铜片浸涂漆膜, 干燥后剪成小片投入化学试剂中, 3天后进行观察, 由外观判断分成耐腐蚀与不耐腐蚀二种: [2] [3]

表3及表4中,耐腐蝕者以符号“+”表示:漆膜完好,不变色,不脆。
不耐腐蝕者以符号“-”表示:膜被溶蝕或膜虽完好但变白或变脆。

表3. 常溫干燥甲基硅漆漆膜耐溶剂及化学腐蝕性能

硅 树 脂 編 号	P7		S2	
催 化 剂 用 量 %	0	1.5	0	1.5
干 燥 溫 度 °C	120	室 溫	120	室 溫
水	+	+	+	+
沸水	+	+	+	+
食盐水(3%)	+	+	+	+
盐 酸(2N; 12N)	+	+	+	+
硝 酸(10%)	+	+	+	+
硫 酸(30%)	+	+	+	+
氢氧化鈉(10%)	+	+	+	+
碳酸鈉(10%)	+	+	+	+
醋 酸(10%)	+	+	+	+
冰醋酸	-	-	-	-
氨 水(15N)	+	+	+	+
溴 水(飽和)	-	-	-	-
过氧化氢(3%)	+	+	+	+
液状石蜡	+	+	+	+
丙 酮	+	-	+	-
石油醚	-	-	-	-
乙 醇(95%)	-	-	-	-
丁 醇	-	-	-	-
甲 苯	-	-	-	-
汽 油	-	-	-	-

表4. 常溫干燥甲基硅漆漆膜热处理*后耐溶剂及化学腐蝕性能

硅 树 脂 編 号	P 7			S 2		
催 化 剂 用 量%	○	1.5		○	1.5	
干 燥 溫 度 °C	120	120	室溫	120	120	室溫
甲 苯	+	+	+	+	+	+
丁 醇	+	+	+	+	+	+
乙 醇(95%)	+	+	+	+	+	+
汽 油	+	+	+	+	+	+
冰醋酸	-	-	-	-	-	-
溴 水(飽和)	-	-	-	-	-	-

* 注: 180°C下受热53小时(热弹性未丧失)

由表3及表4可知道, 常溫干燥甲基硅漆与一般需烘干的甲基硅漆相似, 漆膜的耐化学腐蝕性能良好, 但不耐有机溶剂。經热处理后可提高其耐有机溶剂性能。

三、抗霉性

甲基硅漆是油漆中抗霉性較好的一种^[4]。我們所用催化剂二丁基二乙酸錫本身又有一定毒性^[5], 可能促使硅漆防霉性能更好。以这种催化剂干燥后的漆膜作人工生霉試驗时, 其方法系根据广州电器科学研究所 TSG. 3001—59 統一規程, 选用最常见的八个菌种(黑黴、黃黴、变色黴、青黴、拟青黴、甘露芽孢霉、水霉、球毛壳霉)进行以下二法試驗: (1) 孢子悬液試驗法: 将混合孢子悬液噴霧器噴于試样(銅片浸涂漆膜然后干燥)之上, 將試样置于溫度30°C, 相对湿度95—98%的人工气候室中, 每周检查一次, 一連四周, 2級为合格(生霉等級分0—5共六級。0級不生霉。)(2) 无碳培养基法: 将溶解之无碳培养基倒于培养器中待凝固后, 把試样(去浆白布用40%浓度甲基硅漆浸漬一次, 然后干燥)放置于培养皿中央, 并将混合孢子悬液噴于試样表面上, 把培养皿放在30°C的溫箱中培养。上列試驗結果见表5, 6, 7。

表5. 催化剂(二丁基二乙酸錫)本身的抗霉能力

浓度 % (甲苯溶液)	抗霉能力	现象观察
0.05	无效	試驗5天后, 滤紙生霉
0.1	稍有效	試驗5天后, 滤紙边缘生霉
0.5	較有效	試驗10天后, 滤紙边缘生霉
1.0	有效	試驗10天后, 滤紙不生霉

表6. 恒溫室悬挂試驗結果(底材是紫銅片, 孢子悬液試驗法)

硅树脂编号	催化剂用量%	漆膜干燥溫度(°C)	生霉等級
M 7	1.5	70	1
		120	0
M 6	0	70	0
		120	0
	0.75	室溫	1
		70	0
		120	1
	1.5	室溫	1
		70	1
		120	0
S 2	3.0	室溫	0
		70	0
		120	1

由表5, 6, 7可知, 催化剂二丁基二乙酸錫本身当浓度大于1%时有完全的抗霉能力。常溫干燥甲基硅漆的漆膜若底材为銅片則抗霉性好(0級及1級)若底材为布, 則抗霉性較差(3級左右)。增加催化剂用量或提高干燥溫度及延长烘干時間均能提高其抗霉性能。

表7. 无碳培养基试验结果* (底材是去浆白布, 只浸1次漆)

硅树脂编号及浓度	催化剂用量 %	干燥温度 (°C)	干燥时间 (小时)	干燥后持续時間(小时)	生霉等级
P 7 (40%)	0	100(+)120	65(+)58	12	4
	1.5	室温	36	—	4
		100	0.5	0.5	3
	3.0	100	0.5	12.5	3
			36	—	4
		100	0.5	0.5	3
			0.5	12.5	2

*注: 白布空白试验生霉等级为第5级。

四、若干应用试验

1. 电讯设备中的一种垫圈 (即瓷绝缘子, 因其银极上有锡, 不能高温烘烤) 用本漆处理后性能良好 (见表8)。

表8. 漆膜 (在垫圈上) 的防潮绝缘性能

硅树脂编号	浓度 %	催化剂用量 %	干燥温度 (°C)	干燥时间 (小时)	表面电阻 (欧姆),		介电损耗 (10兆周)	
					常态	浸水7天后	常态	浸水七天后
M 7	40	1.5	70	8	$>10^{14}$	10^{14}	0.002	0.007
			室温	1—2(天)	$>10^{14}$	10^{14}	0.002	0.007

2. 以初期产品对收音机作整机喷涂, 室温干燥后, 置于水雾箱中, 以三个月为期限进行试验, 仍能正常工作, 音响及音质均不受影响。

表9. 变压器经本漆处理的结果

绝缘项目 (兆欧)	未处理之变压器				用本漆处理之变压器			
	60年4月测定		62年10月再测		60年4月处理后即测		62年10月再测	
	80%湿	95%湿	80%湿	95%湿	80%湿	95%湿	80%湿	95%湿
初级对地	400	200	400	200	—	>500	>500	450
高压对地	200	30	200	30	—	>500	>500	200 *
灯丝对地	100	30	100	30	—	>500	>500	500

*注: 变压器外圈漆膜牢固完好。此值下降可能是由于其内部绝缘层间未充分浸渍好。

3.1960年广州幸福电子仪器厂用我們的初期产品处理音频振荡器(整机噴漆、常溫干)和其中的变压器(普通浸漬, 80°C 烘干)效果良好: 变压器絕緣度提高 20 倍(表 9), 音频振荡器准确度提高 4 倍(表 10)。

表 10. 音频振荡器經本漆处理的结果

項 目	未 处 理	已 处 理
頻 率 誤 差	3 % (开机时) 1—2 % (开机后 1 小时)	±0.5 % (开机时与开机后 1 小时差不多, 均不受潮气影响)

4. 本漆可作玻璃的常溫粘合剂, 室溫固化后, 无色透明, 用肉眼視察, 不影响透光度。

5. 本漆无溶剂时系粘流状, 可作常溫灌封填隙剂。曾初步視察过聚苯乙烯管、电木板孔、胶木板孔和玻璃管等的灌封填隙作用, 均可常溫硬化, 坚硬, 粘附力良好。

摘 要

合成的甲基硅漆(漆溶液本身存放稳定期約一年), 在涂膜前加入 1—2 % 干燥催化剂二丁基二乙酸錫, 可使漆膜常溫干燥, 它不但克服了一般甲基硅漆必需高溫烘干的缺点, 而且仍具有甲基硅漆原有优良的耐热、防潮絕緣、防霉及抗化学腐蝕等性能, 除用作涂料外, 还可能作常溫灌封填隙剂及常溫粘合剂等用途。

致謝: 本文中漆膜之电性能数据承广州电器科学研究所三室刘桂兰同志、抗霉性能数据承五室江贊襄工程师和高仁詒等同志协助代測; 在实际应用方面承广州軍区 003 单位提供垫矽上漆膜性能試驗数据; 承广州幸福电子仪器厂和广州曙光无綫电厂梁仲伟等同志提供音频振荡器及变压器的有关試驗数据。作者在此謹致謝意。

参 考 文 献

[1] 林尚安, 杨維增, 黃世英, 张远和, 余康, 馮允公, 硅漆的常溫干燥問題 I. 常溫干燥甲基硅漆的合成与性能(1962年11月中国科学院第四次高分子會議上报告)。

[2] K.A. 安德里安諾夫著: 耐热硅有机絕緣材料, 1960年, 180 頁, 机械工业出版社翻譯出版。

[3] K.A. 波利亚科夫著: 非金属化学耐腐蝕材料, 1957年, 210 頁, 化工出版社翻譯出版。

[4] 杨冬壽、杨大海編著: 有机硅高聚物的特性及其应用, 1958年, 13 頁, 化学工业出版社出版。

[5] K. A. 安德里安諾夫主編, 卢传康等譯: 电絕緣問題 1960年, 226—250 頁, 科学出版社出版。

[6] ADVANCES IN CHEMISTRY SERIES NO.23; METALORGANIC COMPOUNDS P.190,204(1959)。