

石油、化工实用防腐蝕技术

第 7 册

合 成 树 脂 及 玻 璃 鋼

兰州化学工业公司化工机械研究所组织编写

前 言

建国二十三年来,石油、化工战线上的广大革命职工在毛主席的无产阶级革命路线指引下,高举“工业学大庆”光辉旗帜,团结战斗,使石油、化学工业迅速改变了旧社会遗留下来的极端落后的面貌,并以飞快的速度向前发展。

随着石油、化学工业的发展,石油、化工设备的防腐蚀工作得到了重视,近年来发展很快,成绩很大。从事石油、化工防腐蚀工作的广大职工,发扬“自力更生”、“艰苦奋斗”的革命精神,使防腐蚀工作从无到有,从小到大,至今已形成比较完整的体系。特别是无产阶级文化大革命以来出现了设备防腐和材质革新相结合、设备防腐和设备维修相结合、群众性防腐和专业队伍防腐相结合的新局面。

工程塑料、玻璃钢、不透性石墨、硅酸盐材料等非金属材料,已经广泛并有效地用来制作各种石油、化工设备,这大大地扩大了耐腐蚀材料的来源,并成为我国防腐蚀工作的一个特色。

我国冶金工业部门研制了一系列适合我国资源条件的耐腐蚀钢种,并在石油、化工生产上有成效地应用;喷、镀、渗、涂、衬等防腐蚀施工方法已为广大防腐蚀工作人员所掌握,并广泛运用;近年来,电化学保护和缓蚀剂等防腐技术也得到了相应的发展。所有这些,解决了现场许多设备腐蚀问题,有力地促进了石油、化工生产的发展。

防腐蚀工作是杜绝生产中的跑、冒、滴、漏和保证设备连续运转、安全生产的重要手段之一,也是贯彻执行建设社会主义总路线多快好省地发展石油、化学工业的一项有力措施。防腐蚀工作由于其重要性愈益受到重视,防腐蚀群众运动正以更大的规模向深度和广度发展。

为适应石油、化学工业防腐蚀工作的进一步发展,为满足广大防腐蚀工人、技术人员学习、掌握腐蚀基础理论和防腐蚀技术

知识的要求，我们受燃料化学工业出版社的委托，组织有关生产厂矿、科研设计部门和高等院校等28个单位编写了本书。本书旨在全面地总结二十多年来我国石油化工战线防腐蚀施工技术经验，力求内容适合国情、简明实用。在编写过程中，我们遵照毛主席“群众是真正的英雄”的教导，分赴全国各地100多个单位进行了调查，并带稿下厂，组织以工人为主体的三结合审查，虚心向工人同志请教，充分听取各方面的意见。编审工作得到了各个单位广大工人、干部和技术人员的大力支持和帮助，在此我们谨向有关单位和同志表示感谢！

由于防腐蚀技术涉及的范围比较广泛，我们编写这样一本综合性的科技图书，经验不足，水平有限，一定存在缺点和错误，希望广大读者批评指正。

〈石油、化工实用防腐蚀技术〉编审组

参加编写单位：

兰州化学工业公司化工机械研究所	沈阳化工机械实验厂
太原化工厂	北京化工设备厂
大连化工厂	宜兴非金属化工机械厂
大连工学院	四平市玻璃厂
吉林染料厂	上海第六制药厂
锦西化工厂	广州市化工研究所
北京化工学院	广州氮肥厂
北京化工厂	重庆塑料厂
兰州炼油厂	甘肃油漆厂涂料工业研究所
天津染化五厂	兰州化肥厂
吉林化工研究院	兰州合成橡胶厂
吉林省应用化学研究所	兰州化学工业公司化工建设公司
四川省第一化工设计院	锦州石油六厂
上海焦化厂	兰州化工厂

目 录

前言

第一章 合成树脂7—1

第一节 酚醛树脂7—1

一、热固性酚醛树脂的制造7—2

1. 氨水作催化剂时的生产方法7—6

2. 碳酸钠作催化剂时的生产方法7—8

3. 树脂质量指标7—10

二、热固性酚醛树脂的性能7—10

1. 树脂的粘度及其工艺性能7—11

2. 树脂的耐酸碱性能7—12

3. 树脂的耐热性能及其他性能7—13

4. 树脂中其他组份对性能的影响7—14

三、热固性酚醛树脂的固化过程7—14

四、酚醛树脂在防腐蚀施工中的重要辅助组份7—16

1. 固化剂7—16

2. 改进剂7—21

3. 稀释剂及填充剂7—22

第二节 环氧树脂7—22

一、环氧树脂制造简述7—23

二、环氧树脂的特点及性能7—25

1. 良好的工艺性能7—25

2. 高的粘结性能7—26

3. 较好的耐腐蚀性能7—27

4. 优良的物理机械性能7—27

5. 耐热性和其他性能7—30

三、环氧树脂的主要辅助材料7—31

1. 固化剂7—31

2. 稀释剂7—40

3. 增塑 (增韧) 剂	7—43
4. 填充剂	7—44
第三节 呋喃树脂	7—45
一、呋喃树脂制造工艺简述	7—46
1. 糠醇树脂的制造	7—46
2. 糠酚及糠酚醛树脂的制造	7—47
二、呋喃树脂的特点及性能	7—49
三、呋喃树脂的主要辅助材料	7—50
1. 固化剂	7—50
2. 增塑剂、稀释剂和填充剂	7—52
第四节 聚酯树脂	7—53
一、聚酯树脂制造工艺简述	7—53
二、聚酯树脂的性能及特点	7—54
1. 工艺性能	7—54
2. 物理机械性能	7—54
3. 耐腐蚀性能	7—56
三、聚酯树脂的主要辅助材料	7—56
1. 交联剂和阻聚剂	7—56
2. 引发剂和加速剂	7—57
3. 影响胶凝时间的因素	7—61
4. 聚酯树脂固化过程	7—61
5. 其他辅助组份	7—61
第二章 玻璃钢	7—63
第一节 玻璃钢的种类及组成	7—64
一、玻璃钢的种类	7—65
二、玻璃钢的组成	7—66
1. 树脂及辅助材料	7—66
2. 玻璃纤维及其制品	7—67
第二节 玻璃钢的性能及选用	7—73
一、玻璃钢的物理机械性能	7—73
二、耐腐蚀性能	7—78
三、玻璃钢的选用	7—82
1. 玻璃钢配方的组成	7—83
2. 玻璃钢的参考配方	7—85

3. 玻璃纤维及其制品的表面处理及选用	7—89
4. 脱模剂的选用	7—95
第三节 玻璃钢的施工技术	7—97
一、手糊法成型	7—98
1. 玻璃钢衬里的手糊贴衬	7—99
2. 整体玻璃钢的手糊成型	7—112
二、喷射法成型	7—113
1. 喷射成型设备	7—114
2. 喷射成型工艺	7—115
三、缠绕法成型	7—119
1. 模具	7—120
2. 玻璃钢管和管件的缠绕法成型	7—121
3. 整体玻璃钢设备的缠绕法成型	7—129
4. 玻璃纤维玻璃钢的缠绕	7—131
四、模压法	7—131
1. 模子与压机	7—131
2. 预成型模压法	7—132
3. 预混料模压成型	7—133
4. 缠绕模压法	7—134
5. 胶布层叠模压成型	7—134
6. 应用	7—135
五、玻璃钢施工和使用中的几个问题	7—136
1. 玻璃钢的脱模	7—136
2. 玻璃钢的渗漏	7—137
3. 玻璃钢施工和使用中常见的缺陷、产生原因及防止方法	7—138
六、施工中劳动保护及安全	7—139
附录 玻璃钢在石油、化工生产上的应用实例	7—142

第一章 合成树脂

合成树脂是以煤、电石、石油、天然气以及农副产品为主要原料，通过一系列化学、物理过程合成的各种树脂状聚合物的统称。若从酚醛树脂算起，也已有了60年的历史。世界上目前生产的树脂品种共有300多种，其中重要的有50~60种。树脂可用于制作塑料、粘结剂、涂料、合成纤维等。

在石油、化工防腐蚀工程中应用的合成树脂，首先必须要求具备在化学介质中稳定的性能，同时又要要有较高的耐热性和较好的物理、机械性能，并且要施工简便、有良好的工艺性能。但能同时满足这些要求的树脂是不多的。目前在石油、化工防腐蚀工程中应用的品种大约有十几种，其中主要的有酚醛、环氧、呋喃等树脂。应用的形式很多，有塑料、玻璃钢、胶泥、浸渍剂和涂料等等。虽然应用形式不同，但合成树脂的性质基本上决定了制品固化后的耐腐蚀性和耐热性，因此，在防腐蚀工程上，对合成树脂性能的了解是重要的。为此，本章集中讨论了酚醛、环氧、呋喃树脂及其主要辅助材料的性能，以及它们在实际应用过程中的一些选用原则，并顺便介绍仅在玻璃钢中应用的聚酯树脂。

第一节 酚醛树脂

酚醛树脂是人工合成最早的一个树脂，约有60多年的历史，也是工业上应用得最早的塑料之一。酚醛树脂是以酚类化合物与醛类化合物为原料，在催化剂存在下缩聚而得的一类树脂的统称。在石油、化工防腐蚀工程中，以苯酚和甲醛为原料缩聚而得的酚

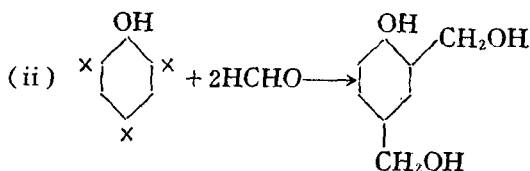
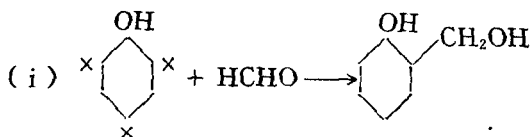
醛树脂最为重要，应用也最为普遍。

根据苯酚和甲醛克分子比和催化剂的性质不同，可以制成熟塑性的酚醛树脂，也可以制成热固性的酚醛树脂。若用过量的苯酚及酸性催化剂，可得线性结构的热塑性树脂，这种树脂适用于制备压塑粉应用。如果用过量的甲醛及碱性催化剂，可得热固性树脂，这种树脂贮存期较短，适用于就地使用。石油、化工防腐蚀工程用的酚醛树脂属于热固性树脂。

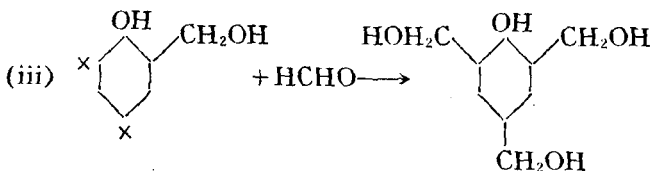
一、热固性酚醛树脂的制造

制造酚醛树脂的原料是苯酚和甲醛，在碱性催化剂存在下进行缩聚。其反应过程大致如下：

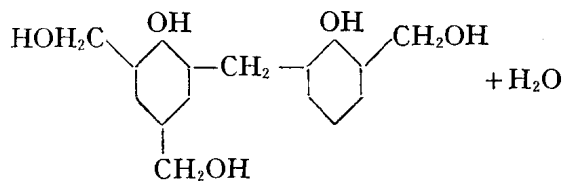
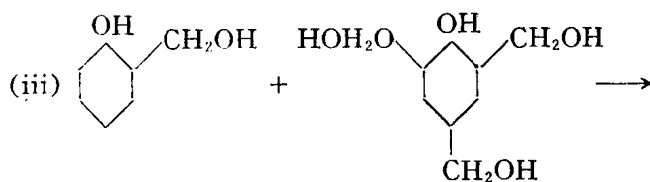
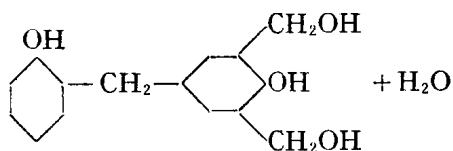
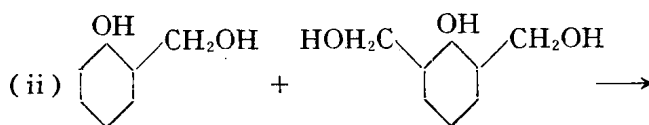
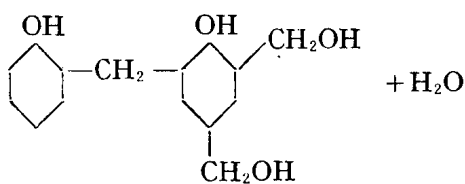
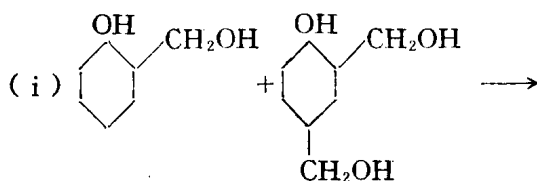
(1) 苯酚有三个活性点，即两个邻位一个对位，与甲醛反应生成小分子的化合物。



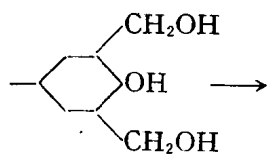
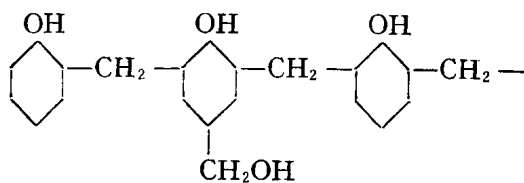
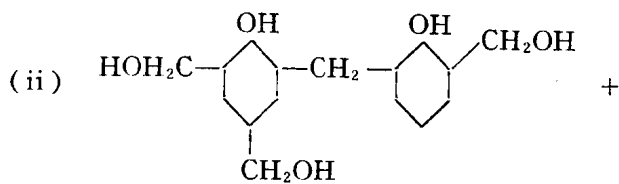
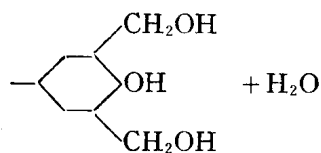
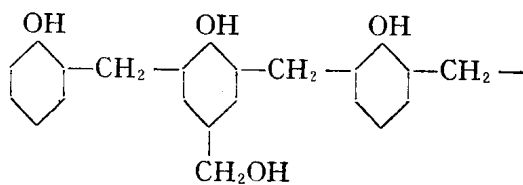
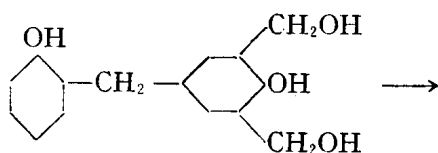
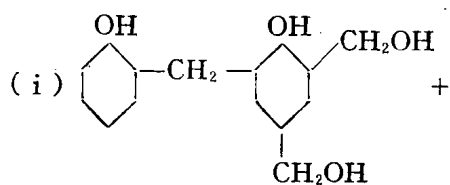
在过量的甲醛作用下，

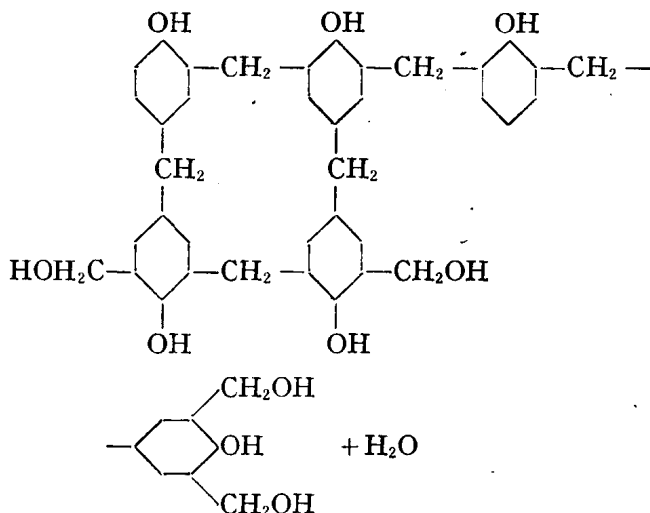


(2) 小分子化合物再进行缩聚，



(3) 进一步反应:





依此继续反应下去，形成大分子量的体型结构。

目前，防腐蚀施工用的酚醛树脂，有不少树脂厂和油漆厂生产商品出售，其牌号有 2130、C-1、213、FQD-1 等等。但是，由于防腐蚀工程需要各种不同性能指标的树脂，同时树脂的保存较困难，因此有不少施工单位自己制造。

如上所述，随着生产时所用的苯酚和甲醛克分子比的不同，和所用的碱性催化剂品种的不同，制得的酚醛树脂可以具有不同的性能指标。

常用的催化剂为碳酸钠、氨水、氢氧化钠等。在这几种催化剂中，氢氧化钠的作用最强，因此可用常温反应。反应结束后，树脂中的氢氧化钠必须中和彻底，否则游离碱的存在将显著影响树脂的性能。采用常温反应，时间需要很长，一批料的反应时间需数天，且所得树脂脆性较大，与磁板粘结力差，所以采用此法生产的单位已很少。

氨水或碳酸钠的催化作用较缓和，采用加温缩聚，大约 7~8 小时可制备一批树脂。用氨水做催化剂时，可省去中和与水洗工序，而可直接进行真空脱水；它的缺点是生产中易放出有刺激性的氨气。采用氨水作催化剂可根据需要制造高、中、低不同粘度的树脂。

以碳酸钠做催化剂时制得的树脂比氢氧化钠做催化剂时的韧性好，但反应结束后也须中和。根据用途也可制造高、中、低三种粘度树脂。

苯酚和甲醛的克分子比，一般说来，醛量增多，所得树脂的交联度高，粘度大，固化速度快，树脂中游离酚含量能减少，但树脂在固化过程中的挥发份也较多，这大约是由于羟甲基和苯环上的氢作用后生成水的缘故。

醛量低些时，挥发物较少，适合于常压冷固化使用。

1. 氨水作催化剂时的生产方法

(1) 原料规格

苯酚：外观白色结晶体（常温下），

凝固点 40°C

不挥发物 $<0.01\%$

水中溶解度，完全溶解

苯酚含量 $\geq 98\%$

比重 1.05克/厘米^3

甲醛：外观为无色透明液体（工业品稍带黄红色）

· 甲醛含量： $36\sim 40\%$

甲酸含量 $\leq 0.05\%$

氨水：比重 $0.88\sim 0.90\text{克/厘米}^3$

浓度 $255\sim 280\text{克/升}$

（注：氨水是把氨气通入冷水中，被水吸收而制成。因是吸热反应，在吸收过程中要加以冷却。）

(2) 配料比见表7—1。

表 7—1 氨水催化剂酚醛树脂原料规格和配比

原 料	克分子比	重 量 比 (以 100% 的浓度计)	规格 (浓度)	比 重 克/厘米 ³
苯 酚	1.0	1.000	98%以上	1.05
甲 醛	1.2	0.3829	30%以上	1.085(30%时)
NH_4OH	—	0.005~0.008	20%以上	0.910(24%)

注：以苯酚量为基准。

(3) 投料量计算公式

$$\text{甲醛用量 (公斤)} = \frac{\text{苯酚 (公斤)} \times \text{苯酚浓度} \times 0.3829}{\text{甲醛浓度}}$$

$$\text{氨水用量 (毫升)} = \frac{\text{苯酚 (克)} \times \text{苯酚浓度} \times 0.005 \times 1000}{\text{氨水浓度 (克/升)}}$$

$$\text{氨水用量 (公斤)} =$$

$$\frac{\text{苯酚 (公斤)} \times \text{苯酚浓度 (\%)} \times 0.005 \times 1000}{\text{氨水浓度 (\%)}}$$

(4) 操作过程

苯酚在常温下为结晶体，先用蒸汽和水间接加热使苯酚熔融（也可用烘箱加热的办法）；然后用真空虹吸的方法，将经称量的液体苯酚吸入到带有夹套的酚醛树脂反应釜中。

用同样的真空抽料法，将已称量的甲醛吸入到反应釜中。釜内温度控制在35℃，搅拌10分钟，使之混合均匀。然后停止搅拌，迅速加入一定量的氨水，关闭抽料阀，开始搅拌反应。

在20~30分钟内，在常压下加热使温度升到85℃，一般在升温至60~70℃时就可停止夹套蒸汽加热。然后停止搅拌，进行迴流，并控制釜内压力不大于0.5公斤/厘米²，如过高应放空。如温度上升过快，要加冷水冷却，控制升温速度在5℃/5分钟左右，使在20分钟内升至108℃（沸腾）。

迴流20分钟后，开动搅拌机，在恒温108℃下继续迴流。根据所要制得的树脂的用途不同，迴流时间的长短也不同：

种 类	搅拌迴流时间 (小时)	终点控制 树脂与水层比例(体积比)
挤管用高粘度树脂	2~3	2:1
胶泥用中粘度树脂	2~2.5	3:1
浸渍用低粘度树脂	1~1.5	5:1 (見混浊)

缩聚终点控制主要依据观察树脂的混浊度和分层情况，因搅拌迴流时间与反应釜大小（即批料量）及配料比有关。在接近混浊点时，应加强取样观察，每10分钟取样一次。当做低粘度树脂时，在出现混浊十分钟之后即可进行下一步真空脱水；做高粘度树

脂，迴流时间约为低粘度树脂的2倍，即如果出现混浊点为1小时，就再得迴流1小时。最后，取样观察以冷却后树脂和水层的体积比例为2:1~5:1为限。

达到缩聚终点时，关闭迴流阀，在继续搅拌下开始脱水，打开接真空阀门，开动真空泵在缩聚釜内进行真空脱水，当真空度达到100~200毫米汞柱时开始出水，随着水量的脱出，温度开始下降，真空度逐渐增加。

操作过程中根据要求树脂粘度的大小，控制脱水温度、脱水时间和真空度，如表7-2所列。在脱水过程中要进行适当的加热，以保持一定的脱水温度。脱水终点的控制主要依据脱水温度开始回升、真空度已大致恒定，脱水时间在经验范围之内来确定。表7-2的数据仅供参考，因为这和生产量、设备条件等因素均有关。

表 7-2 树脂粘度控制条件

种 类	粘 度	脱水温度 ℃	脱水时间 小时-分	真 空 度 毫米汞柱	在 20℃ 时 的流动状态
高粘度树脂	1.5~3小时 (落球法)	108~80	2-30~2-40	700~720	玻璃棒搅动后 沟痕消失很慢 搅动后沟痕迅 速消失 似水一样不分 层(透明)
中粘度树脂	5~20分 (落球法)	108~75	2-10~2-30	650	
低粘度树脂	20秒~1分 (漏斗)	108~70	1-10~1-30	650	

在脱水完毕、树脂粘度符合要求时，停真空、停搅拌，打开反应釜底阀进行放料，放出树脂要降温到50~60℃以下。

2. 碳酸钠作催化剂时的生产方法

使用本法生产树脂应要中和、水洗和沉降，所以不太适合于高粘度树脂的生产，但是因为它避免使用了具有刺激性气味的氨，且能水洗沉降，从而缩短了真空脱水的时间，所以适用于制造低、中粘度树脂。

(1) 原料规格

苯酚和甲醛同于上法。碳酸钠可用固体工业品，溶于水中，约配成10%左右。

盐酸：可用工业品浓盐酸。

(2) 配料比见表7-3。

表 7-3 碳酸钠催化剂酚醛树脂原料规格和配比

原 料	克分子比	重 量 比 (以100%的浓度计)	规格 (浓度)	比 重 克/厘米 ³
苯 酚	1.0	1.0	98%以上	
甲 醛	1.4	0.4472	30%以上	
碳 酸 钠	—	0.01	10%以上	
盐 酸	—	—	36%	1.18

(3) 投料量计算公式

以苯酚为基准

$$\text{甲醛用量(公斤)} = \frac{\text{苯酚(公斤)} \times \text{苯酚浓度} \times 0.4472}{\text{甲醛浓度}}$$

碳酸钠用量 (公斤)

$$= \frac{\text{苯酚(公斤)} \times \text{苯酚浓度} \times 0.01}{\text{碳酸钠浓度}}$$

中和用盐酸量 (公斤)

$$= \frac{\text{碳酸钠用量(公斤)} \times \frac{\text{盐酸分子量}}{\text{碳酸钠分子量}}}{\text{盐酸浓度}}$$

在投料量较少时为加料方便可换算成毫升

$$\text{盐酸量 (毫升)} = \frac{\text{盐酸量(克)}}{\text{盐酸比重(相当浓度的)}}$$

(4) 操作过程

同上法将苯酚和甲醛加入反应釜内，温度控制在30~40℃，搅拌10分钟，然后一次加入碳酸钠水溶液（如为固体碳酸钠可预先用水溶化）。加热升温开动搅拌反应，当升温至60℃左右就停止向夹套内通蒸汽，并继续反应40~60分钟，这时釜内温度自己上升到100℃，开始迴流1~1.5小时。

缩聚终点控制依制备不同粘度的树脂而不同, 控制方式同上法, 取样观察树脂在水中的生成物, 控制数据见表7-4。

表 7-4 树脂粘度控制条件

种	类	搅拌迴流时间分
	高粘度树脂	80~90
	中粘度树脂	60~80
	低粘度树脂	40~60

为不至于缩聚过度, 应加强观察, 尤其是低粘度树脂的控制尤需仔细。

迴流完毕, 降温至 40~50℃ (夹套通冷水, 或直接加冷水), 用盐酸中和至中性, 并加水水洗, 停止搅拌, 沉降二小时, 经分层后放出水份。

接着进行真空脱水。开动搅拌, 夹套通蒸汽升温, 脱水温度控制在不大于 65℃ 左右。当真空度达到 600~700 毫米汞柱时, 温度有明显上升趋势, 停蒸汽, 这时即为脱水终点。停真空, 停搅拌, 并打开反应釜进行放料, 放出树脂降温到 50~60℃ 以下。

3. 树脂质量指标

外观深棕色粘稠透明体

游离酚 < 15%

游离醛 < 2%

水份 < 12% (低粘度树脂 < 20%)

树脂的粘度和聚合时间二指标依据树脂制备目的不同而异。

二、热固性酚醛树脂的性能

酚醛树脂的综合性能好, 用途十分广泛, 在防腐蚀工程中以油漆、胶合剂、胶泥、塑料和玻璃钢等多种形式应用。酚醛树脂制品的性能随加入不同的辅助材料而有所差异, 但是仍具有酚醛树脂的基本性能。酚醛树脂制品的耐腐蚀性能主要取决于树脂的耐腐蚀性。

原書缺頁