

塑料及桐膠材料在
防腐蝕上的應用

全国化工防腐蚀会议经验交流资料汇编

第三册

塑料及橡胶材料在化工防腐蚀上的应用

全国化工防腐蚀会议秘书组 编

化学工业出版社出版 北京安定门外和平北路

北京市书刊出版业营业许可证出字第 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3月第1版

印张：4⁵⁰/₃₂ 1960年5月第1版第2次印刷

字数：129千字 印数：3,501—5,500

定价：(19)0.77元 书号：15063·0648

前 言

全国化工防腐蚀会议由化工部于11月16日至11月23日在沈阳召开，到会者除部直属各单位外，有各省市的化工厅(局)、化工厂、及各大专院校，研究单位等。

防腐工作在化工部門是很重要的，这一工作做得好，不仅可以延长设备的使用寿命，降低了消耗定额，保证了安全生产，而且更可以为国家节约大批钢铁，以便更多更快的建设新工厂，多快好省地建设社会主义。

因此化工部召集了各有关单位将几年来的防腐工作经验进行交流与推广。为了更广泛的开展这一工作，故将此次会议资料汇编成七册出版，其内容第一册为综合性的经验介绍，第二册为不透性石墨，第三册为塑料及橡胶，第四册为涂料，第五册为硅酸盐类，第六册为金属及其他，第七册为漆酚。其中前六册公开发行，第七册漆酚为内部发行。

此汇编中所收进的资料，有些是在生产中经过考验已有成效的，有些是在试验室得到良好结果，而未经生产考验或在生产中应用不久的，但为了促进这一工作的发展，我们都把它容纳进来。有一点必需在这里特别提出的是，各单位吸取采纳此中经验时，要注意结合当地的具体情况，或预先得到有成效的试验后，再应用到生产上去，避免生搬硬套而造成生产中的损失，这是值得我们注意的一个问题。

全国化工防腐蚀会议秘书组

1959年11月

目 录

前 言

牌号 1*、2*、3*、4*、5* 阿尔孔密特的制造与使用	太原化工厂(1)
夹布酚醛塑料管道的制造	太原化工厂(25)
石棉酚醛塑料衬里施工技术	沈阳化工研究分院(30)
25毫米内径聚氯乙稀球阀试制总结	吉林化工机械厂(37)
硬聚氯乙稀通风机试制及使用总结	吉林化工机械厂(41)
硬聚氯乙稀塑料液面计球阀	吉林化工机械厂(48)
聚氯乙稀管扳边代替法兰	天津化工厂(52)
聚氯乙稀及碎布酚醛塑料的使用与性能及其成型模塑制品	上海化工厂(54)
用聚乙烯喷涂层保护化工器械的研究	沈阳化工研究分院(92)
含氟塑料-3悬浮液涂层的研究	沈阳化工研究分院(99)
糠醇玻璃钢管的试制与应用	沈阳化工厂(108)
用酚醛树脂处理木材的研究	沈阳化工研究分院(114)
铁路槽车衬胶总结	沈阳橡胶公司工业制品厂(125)
耐酸橡胶管的制备与使用	天津化工厂(136)
已凝酚醛树脂裂解为可溶酚醛树脂的研究	锦西化工厂(139)
防腐施工半机械化的试点	天津化工厂(150)

牌号 1*、2*、3*、4*、5* 阿尔扎密特 的制造与使用

太原化工厂

一、前 言

阿尔扎密特 (Арзамит) 胶泥是一种加有填料的酚醛缩聚物, 因填料中间有硬化剂, 制备成胶泥系冷硬性的, 不需特别热处理, 因而对于突然性的检修工作具有重大的意义。但更重要的是, 它是一种耐腐蚀粘结剂, 有良好耐酸性, 而且也可以耐碱, 还可以根据使用场合的不同, 分别能耐氢氟酸、能导热、防水等等。所以, 在化工器械制造中, 阿尔扎密特胶泥常用作硅酸盐、碳质材料或酚醛塑料作防腐层衬里的粘合剂, 或构缝填料。因为它具有良好导热性, 所以常常用作热交换器设备的防腐。

阿尔扎密特胶泥根据使用情况不同, 可分五种牌号(按苏联标准); 1*、2*、3*、4*、5*。每一种牌号有它独有的性质, 简介如下:

1*阿尔扎密特耐酸 (或由酸性变到中性介质),

2*阿尔扎密特耐碱,

3*阿尔扎密特耐酸, (包括耐氢氟酸),

4*阿尔扎密特耐酸, 并具有良好传热性,

5*阿尔扎密特耐酸、耐碱、导热,

每一种牌号阿尔扎密特在储存时, 按粉剂与溶剂分别保存, 使用时以一定比例混合调匀即成胶泥。在 2~6 小时内即硬化, 根据使用时的具体条件, 可任意选择其中之一种牌号。

虽然阿尔扎密特胶泥与其他类型胶泥比较, 有着很大优点, 但也有它一定缺点, 例如收缩率很大。这在某些方面限制了它的应用, 不能作为单独的涂面和防腐层。同时, 由于制造时某些原料还

受供应上的限制。但是，随着我国工业建设，尤其是化学工业飞跃发展，阿尔扎密特的这种类型粘合剂是有很大的发展前途的。以下介绍的是通过小型试验在制造和应用阿尔扎密特胶泥方面所取得的一些经验。

二、产品性能与规格

(一) 阿尔扎密特耐腐蚀性能

表 1

序号	名 称	1	2	3	4	5
1	冷的硝酸 35%	-	-			
2	苯 胺	-	+			
3	丙 酮	-	-		-(室温)	
4	汽 油	+	+			
5	苯	+	+			
6	溴	-	-			
7	溴水(饱和)	+	+			
8	溴化氢(10%)	+	+			
9	丁 醇	-	+			
10	甲 醇	-	+			
11	二氯甲烷	+	+			
12	一氯醋酸	+	+			
13	蚁 酸	+	+		+	+
14	烧碱 5%	-	+			
15	硝基苯	-	-			
16	20%以下过氧化钠溶液	-	+			
17	高锰酸钾30%	+	+			
18	氯化钠饱和液	+	+			
19	硫酸, 20%以下	+	+			
20	亚硫酸	+	+			
21	碳酸钠溶液	+	+			
22	盐 酸	+	+		+	+
23	甲 苯	+	+		+	
24	三氯乙烯	+	+			
25	醋 酸	+	+			
26	醋酸酐	+	+			

續表 1

序号	名 称	1	2	3	4	5
27	熔融苯酚	-	+			
28	苯酚液 20%	-	+			
29	甲醛水液 40%	+	+			
30	磷酸 70% 以下	-	+			
31	氢氟酸 50% 以下	-	-	+		
32	氟化氢 70% 和硫酸 95% (重量比为 1:1 的混和物)	-	-	+		
33	氯	-	-			
34	氯 苯	+	+			
35	氯化硫酰	-	-			
36	氯 乙 烷	+	+			
37	漂白粉浓溶液	+	+			
38	三氯氧化磷	-	+			
39	铬酸 50% 以下, 热的	-	-			
40	铬酸 50% 以下, 冷的	+	+			
41	王 水	-	-			
42	四氯化碳	+	+			
43	乙酸乙酯	-	-			
44	乙 醇	-	+			
45	苯—硫酸液 85:15	-			+	
46	盐酸 20%				+	
47	盐酸 30%				+	
48	碱液 20%				+	+
49	碱液 10%				+	+
50	硫酸 10%				+	
51	硫酸 50%				+	

注: “+”表示耐蚀, “-”表示不耐蚀。

(二) 物理机械性能

表 2

指标名称	牌号	I	I	I	IV	V
抗拉强度 公斤/厘米 ²		52	48	50	50	50
抗压强度 公斤/厘米 ²		470	400	350	500~600	480
粘結强度 公斤/厘米 ²						
*** 与3*鋼		15	23.5	44	48	43
与鉛		15	—	32	—	—
与聚合异丁烯		15	—	—	—	—
与輝綠岩板		17	130	—	—	—
与不透性石墨		39	—	44	45	51
与織物酚醛塑料		—	—	56	—	—
与1976橡皮		—	—	11	—	—
与聚氯乙稀塑料		—	38	20~26	—	—
与陶瓷		11~12	—	—	—	—
与玻璃		7~75	—	—	—	—
收縮率%		*0.25(20°C)	**0.16	0.75	0.37	0.3~1.4
透水性		3 压力下	3 压力下	3 压力下	5 压力下	
		不透	不透	不透	不透	

* 在溫度80~100°C加热处理，收縮率达0.46%。

** 經30昼夜干燥后的收縮率。

*** 均有間苯二酚-甲醛縮合物作底層。

三、產品制造說明

(一) 粉剂制造

阿尔扎密特粉剂系由各种耐酸碱性能較好的填料与硬化剂混合而成。根据有关資料查証与我們試驗結果，以表3所定之配比較为合适。

1. 填料制备

石英粉：石英粉主要成分是 SiO_2 与少量其他金属氧化物，它的耐酸度取决于 SiO_2 含量。用作阿尔扎密特填料之石英粉，首先送到烘箱中干燥在120°C下烘4~5小时，然后进行过篩，使細度能达

表 3

名 称	重 量 百 分 率	牌 号				
		I	I	I	IV	V
石 英 粉		70	20	—	—	—
硅 石 粉		20	—	—	—	—
硫 酸 鋇		—	70	90	—	—
酸浸石墨粉		—	—	—	90	90
硬 化 剂		10	10	10	10	10

到70%通过4900孔/厘米²的篩子。

硅石粉，硅石粉之主要成分是SiO₂与少量其他金属氧化物，因而与石英粉比較，具有同等程度的耐酸能力，而且具有石英粉所沒有的优点，即硅石粉具有很强的吸附能力。

硅石粉的制备一般是将硅胶在 400~500°C 高温下焙烧 2~3 小时，以使硅石活化，然后送入球磨机粉碎，使顆粒細度达到70% 粉能通过4900孔/厘米²的篩子。

硫酸鋇：对于一般无机酸类、石英粉、硅石粉均具有較高耐蚀能力，但对于氢氟酸、碱类、石英粉、硅石粉根本沒有抗蚀能力，因而不得不想法找一种代用材料，一般說来，硫酸鋇比較适合。

硫酸鋇一般是白色粉末；其比重为 4.5；实际上不溶于酸；在 18°C 的溫水中溶解度为0.0023克/升，在100°C 的溫水中溶解度为 0.0039克/升；在158°C 熔化和揮发。

用作填料之 硫酸鋇 同样必須經過烘干、篩析、除去机械性杂质。

酸浸石墨粉：利用石墨粉作填料由于石墨耐酸耐碱，而且还具有导热性能。但一般石墨中常常含有大量的鉄，而鉄的存在会使制备成的胶泥在长期使用中造成蚀孔，从而影响胶泥渗透性。引起蚀孔原因是阿尔扎密特硬化剂一般均具有酸性，长期使用中与石墨粉中的鉄质作用，而造成腐蚀。所以用于阿尔扎密特填料的石墨粉，必須要用盐酸熬煮、或长期浸泡 10~15 昼夜，以充分除去其中鉄质。經過熬煮或浸泡后的石墨粉必須用蒸餾水洗淨至无Cl⁻与Fe⁺⁺⁺离

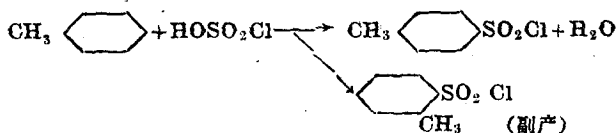
子(可用AgCl与KCNS检查)。洗净后的石墨粉送去烘干、过筛、使颗粒细度达到70%通过4900孔/厘米²筛子,以资使用。

2. 硬化剂制备

加入硬化剂目的是为了使得阿尔扎密特胶泥能在常温下自动硬化,而不需要任何热处理。凡是具有酸根的物质一般均能作硬化剂,如乙醇硫酸混合液、苯磺酰氯、对位甲苯磺酰氯、氯磺酸等等。但其中能促使胶泥缓和硬化及使用上方便的硬化剂是对位甲苯磺酰氯,这是糖精生产中的副产,但亦可以用氯磺酸与甲苯直接合成。亦有人提出用 DDT 副产品对位氯苯磺酸作为硬化剂,但经我们试验结果,从硬化速度及硬化后机械性能来,尚不够理想,有待于进一步试验。对位甲苯磺酰氯制备方法如下:

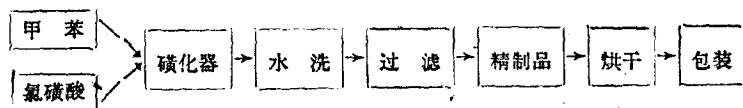
(1) 反应机理与制造程序.

反应机理:



反应生成两种产物,甲苯磺酰氯的邻位体及对位体,尚有少量砒。副产品多少视其掌握操作温度有关。

制造程序:



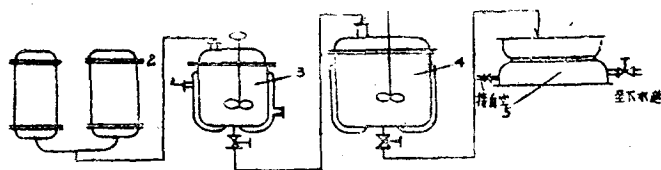
(2) 制造方法

i 配料比

配料中一般为了减少副产品砒的量,往往氯磺酸是过量的,其重量比如下:

甲苯 46公斤 氯磺酸 184公斤

ii 工艺流程



1—甲苯計量槽；2—氯磺酸計量槽；3—磺化器；4—水洗中和槽；5—真空过滤器

iii 加料程序与操作方法，

把經過計量的氯磺酸先放入磺化器3中，用冷冻盐水冷却至零度以下；然后，开动搅拌器，在搅拌下慢慢滴入經過計量的甲苯。为了减少副产品的生成，必須严格控制磺化器温度在 $0 \sim 5^{\circ}\text{C}$ 以下。甲苯加完后，再搅拌10~12小时。待反应完全后，将反应物慢慢注入盛有冰与水之水洗中和槽4中，注入速度不宜过快。一定要控制稀释温度不超过 15°C ，否則制成产品产率低，大量被副产品所沾污，不便精制。

稀释后的反应液应显乳白色，并有大量白色結晶沉淀。进行真空过滤，經干燥后得到一般的粗制品，即可用于制造阿尔扎密特。如要进一步处理，則可用乙酸再結晶，能得較純对位体。

(3) 产品质量

	粗 制 品	精 制 品
凝固点	$70 \sim 71^{\circ}\text{C}$	69°C
水分含量	$5 \sim 8\%$	$1 \sim 2\%$
不溶性沉淀物	2%	0.5%

硬化剂必須保存在干燥密封玻璃或木质的容器中，以免分解。

3. 粉剂混料

經過預处理并已干燥的填料，可按表3所列的配方进行混料。混料可在球磨机内进行，混合時間視料量多少，一般规定为2~3小时，但必須混合均匀。測定均匀程度的方法，采用化学分析方法，測定粉剂各部位中对位甲苯磺酰氯含量。另一种方法是測定硬化的速度。两种方法各有利弊。化学分析方法較為正确，但時間較长；硬化速度方法快，但不准确。所以只能互相对照观察。

1*阿尔扎密特粉中不仅是石英粉，而且还有20%硅石粉。在胶泥硬化时会放出部分挥发物，从而在胶泥内部造成气孔，加入20%

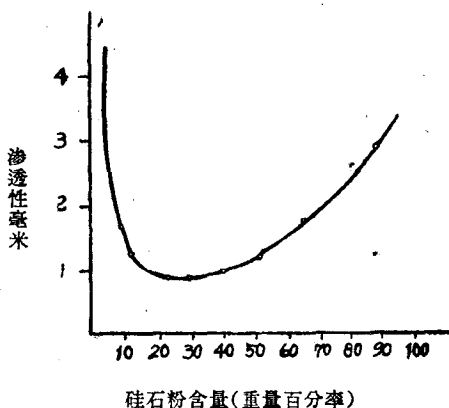


图 1

下部分吸附力可能就会从外界介质中进行吸附，反而使介质侵蚀。

硅石粉含量与渗透性的关系如图 1 所示，

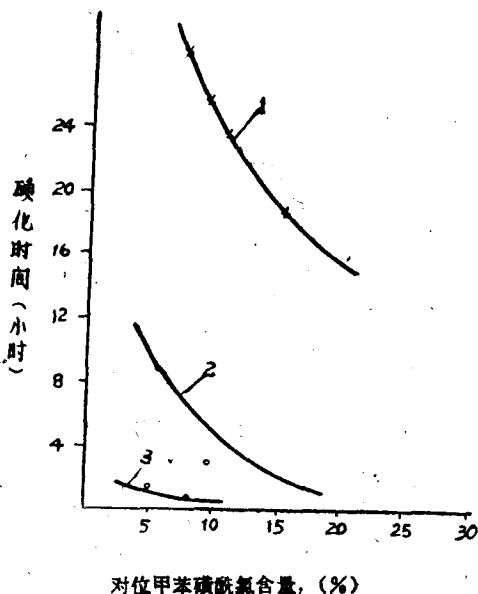


图 2

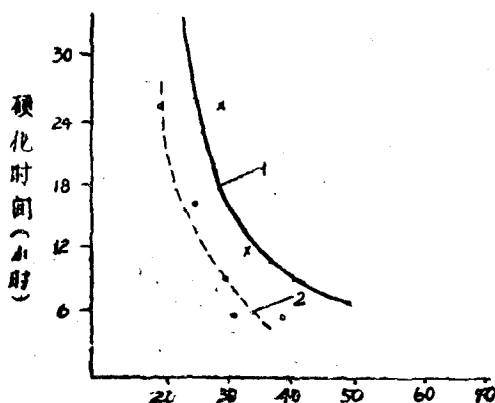
曲线：1—20℃ 时真硬化曲线；
2—20℃ 时初凝固曲线；
3—30℃ 时硬化曲线

硅石粉即可吸附放出的挥发物，减少胶泥内部孔隙，以降低胶泥的渗透性。

根据我们试验结果，硅石粉含量与渗透性在一定限度内成正比例，但过这个极限硅石粉含量的增加反而会使渗透性增加。这原因可能是由于硅石粉含量过大、造成吸附性很强，胶泥内部挥发物满足不了硅石的吸收性，所剩

甲苯磺酰氯为硬化剂时的硬化曲线。

对于采用 DDT 副产对位氯苯磺酸作硬化剂时，测得硬化曲线如图 3 所示。从图 3 中看出，利用 DDT 副产对位氯苯磺酸作硬化剂目前在施工上面尚有困难。



对位氯苯磺酸(重量百分率)

图 3

曲线：1—真硬化；2—假硬化

(二) 溶液制造

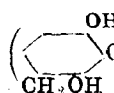
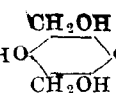
阿尔扎密特溶剂，系苯酚及甲醛缩聚物，并适当添加稳定剂与耐碱剂，以提高与改进胶泥的性能。

根据一些资料查证，阿尔密特溶剂具有如下的配比：

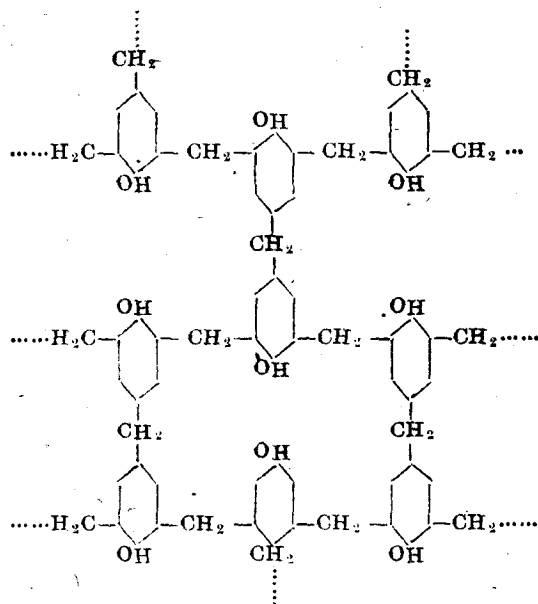
表 4

名 称	牌 号 配 比	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
酚 醛 树 脂		90	70	与1 [#]	90	75
苯 甲 醇		10	10	或2 [#]	10	5
α, γ -二氯丙醇			20	相同		20

在酚醛缩聚A阶段分子大部分以两个羟甲基苯酚

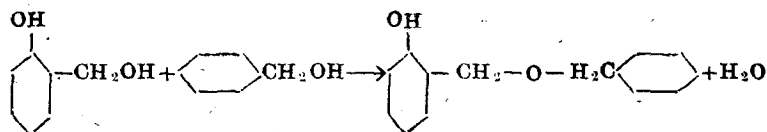
()及三个羟甲基苯酚()状态存在，

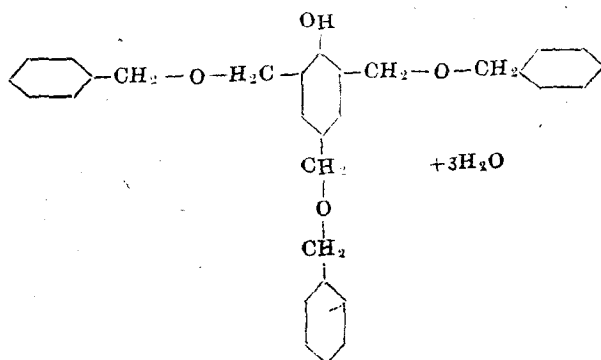
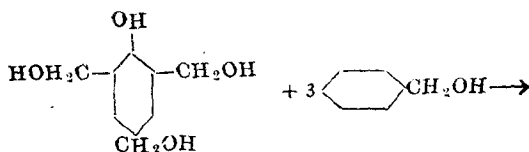
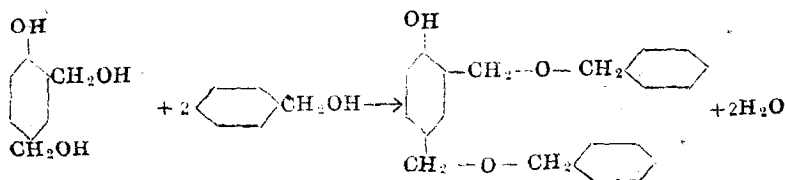
这些类型低分子物在受热与硬化剂的影响下，分子間逐步进行聚合，由A阶段状态经过B阶段过渡到C阶段，分子間成了三度空間网状结构。



这种具三度空間网状结构的高分子縮合物就具有很高的耐蚀能力。

为不至使酚醛縮聚物在存放过程中自动縮聚，同样也为了使胶泥硬化过程緩合进行而不至于过于激烈，在酚醛縮聚物中尚需加入苯甲醇作为稳定剂。当苯甲醇加入后，发生如下的醚化反应：

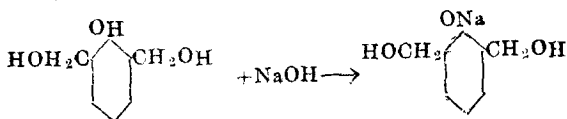
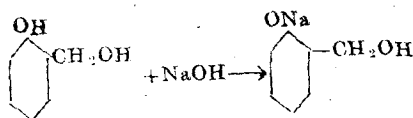


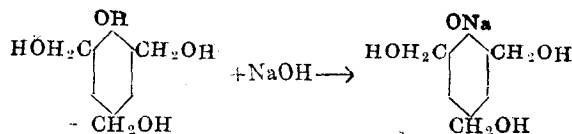


由反应中看出苯甲醇的加入使树脂醚化，鎖住了羟基的活性，防止树脂在存放过程中自行聚合。但这种醚化程度不宜太过量，否则硬化速度太慢以至不易硬化。

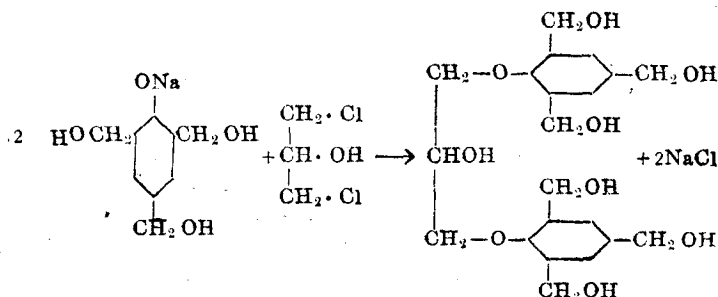
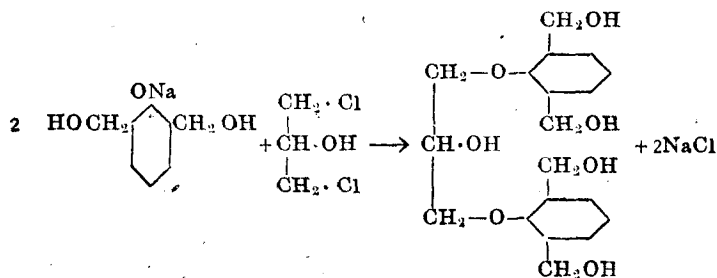
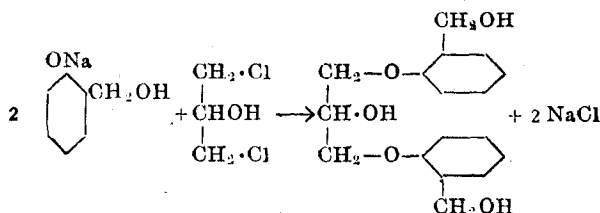
为进一步提高胶泥的耐碱性能，一般尚可以过量加入 α, r -二氯丙醇、使之起如下之反应。

首先分子有一个羟甲基苯酚或多元羟甲基苯酚，容易与碱生成钠盐。





生成的鈉盐繼續与 α,γ -二氯丙醇反应:

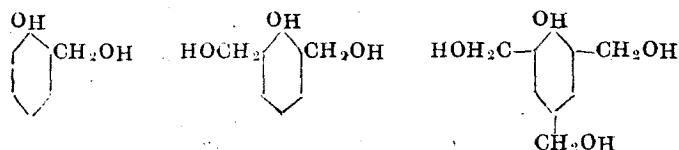


由以上反应看出, 加入 α,γ -二氯丙醇的目的, 虽是起醚化作用, 但是醚化位置与苯甲醇有所不同。加入苯甲醇后, 醚化作用的位置发生在羟甲基上; 而加入 α,γ -二氯丙醇后, 醚化位置是在与苯核直接相联的 OH 基上。醚化作用后的生成物由于取消了酚基, 失去了活动能力, 这样就提高了树脂的稳定性。

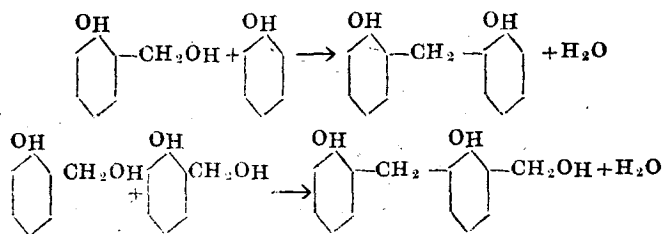
1. 酚醛树脂制造

(1) 反应机理与制造程序

反应机理，苯酚与甲醛，当在 $\text{pH} > 7$ 的环境中相互缩聚，生成最简单的酚醇单分子：

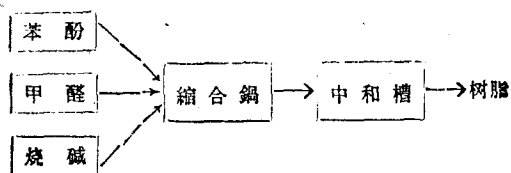


在催化剂的影响下苯酚与酚醇、酚醇与酚醇之间继续进一步的反应，而生成如下物质：



所以，在制成不久的酚醛缩聚物中，上述低分子占多数。

制造程序



(2) 制造方法，

1. 配料比：

对于 1*、4* 阿尔扎密特溶剂，酚醛树脂按下列配比配料：

苯酚：甲醛 = 1:1.16 (克分子比)

苯酚：氢氧化钠 = 100:10 (重量比)

* 氢氧化钠配成 42% 的浓度应用。

对于 2*、5* 阿尔扎密特溶剂，酚醛树脂按下列配比配料：

苯酚：甲醛 = 1:1.76 (克分子比)

苯酚：氢氧化钠 = 100:10 (重量比)