
武 汉 理 工 大 学

博 士 后 研 究 工 作 报 告

新型呋喃树脂及水玻璃防腐材料的制备及性能研究

李胜方

工作完成日期 2009 年 10 月—2011 年 10 月

报告提交日期 2011 年 10 月

武 汉 理 工 大 学 （湖北）

2011 年 10 月

内 容 节 选

1.3 呋喃树脂在防腐蚀工程中的应用

1.3.1 呋喃树脂概述

呋喃树脂是分子结构中含有呋喃环，由糠醇或各种醛改性糠醇制成的铸造或粘接用的热固性树脂的总称。呋喃树脂在酸性固化剂作用下可以固化为不溶不熔的固形材料^[15,16]。

1.3.2 呋喃树脂的特性

呋喃树脂耐酸碱，适用于酸碱交替环境，能耐较高的温度，在 180°C 下可以长期使用。呋喃树脂在耐腐蚀领域有着广阔的应用前景，但其脆性大、工艺性能差，因而使其应用也受到一定程度的限制^[17-44]。

呋喃树脂的固化时间随树脂、固化剂和环境温度变化较大。为了满足实际工程施工的需要，可以根据施工要求调整固化剂配比、固化温度条件等来满足特定固化时间需要。呋喃树脂粘度根据不同类型、不同工艺生产条件的控制而不同。糠醇-糠醛型树脂本身粘度较大，常温下粘度约为不饱和聚酯树脂的 10 倍，需加稀释剂，生产实际中常采用其原料糠醇、糠醛和丙酮等作为稀释剂。在胶泥施工时，呋喃树脂外层受热极易凝胶、固化，阻碍内层水分等小分子挥发性物质的排出，造成内层有鼓泡和分层现象。在制作时，可以逐层充分混匀、辗压密实，自然固化一段时间后，再加热处理进行养护，然后投入使用。呋喃树脂与玻纤的粘结性较差，且极难使玻纤浸透。成型大型制品时，既耗工费时，又影响外观。因此，制作呋喃树脂玻璃钢时，要注意使每层增强材料充分浸润，达到层间粘结要求。

呋喃树脂能耐较高的温度，并且树脂的热变形温度随固化程度的加深而提高。呋喃树脂的耐热可达 180°C，是现在耐蚀树脂中耐热性能最好的树脂之一。据报导，呋喃玻璃钢板在 180°C 时，其强度保留率仍高于 50%。不同树脂对腐蚀性溶液的耐受特性不同，其中以 YJ 型呋喃树脂为例，其耐腐蚀性能如下表^[45]：

(略)

呋喃树脂的自身缩聚过程缓慢，存储期较长，它的贮存期比酚醛树脂长得多。呋喃树脂经常温贮存一、二年粘度变化仍不大。

1.3.3 呋喃树脂分类

呋喃树脂可以分为糠醛苯酚树脂、糠醛丙酮树脂和糠醇树脂等。糠醛可与苯

酚缩聚生成二阶热固性树脂，缩聚反应一般用碱性催化剂。常用的碱性催化剂有氢氧化钠、碳酸钾或其它碱土金属的氢氧化物。糠醛苯酚树脂的主要特点是在给定的固化速度时有较长的流动时间，这一工艺性能使它适宜用作模塑料。用糠醛苯酚树脂制备的压塑粉特别适于压制形状比较复杂或较大的制品。模压制品的耐热性比酚醛树脂好，使用温度可以提高 10~20℃，尺寸稳定性、电性能也较好。糠醛与丙酮在碱性条件下进行缩合反应形成糠酮单体，糠酮单体可与甲醛在酸性条件下进一步缩聚，使糠酮单体分子间以次甲基键连接起来，形成糠醛丙酮树脂。糠醇树脂是由糠醇为主体缩聚而成的，外观为深褐色至黑色的液体或固体，耐热性和耐水性都很好，耐化学腐蚀性极强，对酸、碱、盐和有机溶液都有优良的抵抗力，是优良的防腐剂。糠醇树脂强度高，是木材、橡胶、金属和陶瓷等优良的粘结剂，也可用于生产涂料^[16]。

1.3.4 呋喃树脂在防腐工程上的应用^[46-52]

70 年代末，我国引进西德呋喃树脂应用技术，成功开发了 YJ 型呋喃树脂，并在国内推广应用。呋喃树脂由于分子结构中含有稳定的呋喃环，因而具有优良的耐酸、耐碱、耐高温、耐溶剂性能。呋喃树脂可在防腐工程中应用主要分为呋喃树脂玻璃钢，呋喃树脂胶泥，呋喃树脂混凝土。雷文研制开发了内衬使用呋喃树脂，结构层使用不饱和聚酯树脂的大型呋喃/聚酯玻璃钢储罐。该储罐具有良好的耐芳烃溶剂腐蚀的性能，扩大了玻璃钢储罐的应用领域。葛美珍等利用呋喃树脂和环氧树脂各自的优良性能，将呋喃树脂和环氧树脂以一定比例混合后，研制出环氧呋喃玻璃钢制品。该产品防腐性能增强，制品的弯曲、拉伸等力学性能得到了提高。陈继平研究发现以环氧：呋喃=70：30 配比耐蚀性能更优越。环氧呋喃玻璃钢在常温与 80℃交替的腐蚀环境中有着更佳的耐蚀性能，为某些工业腐蚀较特殊的工作环境提供了耐蚀材料。葛茂宝利用呋喃树脂、环氧树脂、不饱和聚酯树脂、乙二胺、丙酮等原料，研制开发出复合树脂玻璃钢。该玻璃钢与单一的树脂玻璃钢防腐相比，具有强度高、使用寿命长、耐温、耐腐蚀、抗渗透性能强的特点，可广泛用于工业建筑物和钢结构的防腐工程以及高层建筑地下室的防水、防潮工程。

呋喃树脂胶泥是一种耐酸、耐碱、耐热性能良好的耐腐蚀材料，国内外已被广泛地用于防腐蚀工程中。七十年代我国从国外引进的武钢一米七冷轧厂防腐工程，大量采用了呋喃树脂胶泥。当时由于国内没有适用的呋喃树脂胶泥材料，不得不从西德引进呋喃树脂胶泥近 200 吨，花费了不少外汇。为解决武钢一米七工

程投产后维修需的呋喃树脂胶泥材料，建立国内呋喃树脂胶新品种，冶金部建筑研究总院从 1978 年起，利用国产原材料，研制成功了双组份呋喃树脂胶泥。自 1980 年以来，先用后于北京钢厂防腐蚀地坪工程、首钢焊管厂酸洗槽和鞍钢化工总厂防腐蚀地坪工程。1983 年又成功地用在武钢一米七冷轧厂酸洗槽和供水厂维修工程上，都取得了良好的技术经济效果，从而为我国防腐工程提供了性能良好的新材料。1983 年 5 月冶金工业部在北京主持召开了呋喃树脂胶泥鉴定会，讨论确认了 YJ 型呋喃树脂胶泥是国内第一次研制成功的双组份耐腐蚀胶泥，并肯定其主要技术性能指标达到国外同类型产品标准，在呋喃树脂胶泥的配制技术上亦有所突破，大大提高了胶泥的粘结强度和防渗性能。后来在徐兰州主持下，汇波防腐技术有限公司成功开发出 XLZ 型呋喃树脂胶泥，YJ 型呋喃树脂胶泥基础上有较大提高。实践证明，呋喃树脂胶泥具有良好的耐不含强氧化性酸，耐碱、耐酸碱交替。同时，具备良好的物理机械性能，制作工艺简单、施工方便、质量可靠，在防腐工程中已经广泛使用。李宏伟等^[13]报道在铅烟气制酸设备的 200℃ 多度高温的进气膨胀节被腐蚀穿孔后运用呋喃树脂胶泥在不停产的状态下成功进行防腐修补的情况，对拓宽呋喃树脂在高温环境下的应用具有一定的参考意义。谢国泉等^[14]研究发现利用呋喃树脂来改性水玻璃胶泥能提高其渗透性，该胶泥应用于钛白水解釜衬中，效果良好。

呋喃树脂混凝土是一种较为理想的防腐蚀材料。由于其粘度低，防腐蚀性能好和耐热性能高等独特的物理性能，可以在 180℃ 的高温下和酸碱交替的环境中长期使用，具有其它普通混凝土所不能比拟的优点。另外，这种混凝土也具有抗拉强度等良好的力学性能，因此它能够被用来制造各种防腐设施（如蓄槽、酸洗槽、排水函管等）和建筑构件（如排液管、盖板等），特别是在近几十年间它得到了巨大的发展，在冶金、轻工、石油等方面发挥了巨大的作用。晏石林等^[15]研究了在呋喃树脂混凝土中掺入不同体积含量的杜拉纤维后，可提高其劈裂抗拉强度及抗折强度，配制出了改性呋喃树脂混凝土。

1.4 水玻璃在防腐蚀工程中的应用

1.4.1 水玻璃概述

水玻璃已经在国内外的建筑防腐工程、化学、冶金等工业和设备防腐工程中得到了广泛的应用。近年来，随着基本有机合成工业的迅速发展，国外出现了许多品种的有机胶泥，如环氧胶泥、呋喃胶泥、聚酯胶泥等并开始应用于防腐工程中。但是，水玻璃耐酸胶泥与上述胶泥相比，由于具有某些突出的优点，现在仍不

失为一种优良的耐酸材料,其主要优点是耐酸性强,特别是对强氧化性的酸如浓硫酸、硝酸。有足够的化学稳定性,耐所有的有机溶剂;耐高温,一般均能耐 300℃以上的高温,当用耐火砖粉作粉料时,则可耐 1000℃以下的高温;原料易得,成本低廉。水玻璃耐酸混凝土最早的应用是在耐酸的硫酸贮槽里,用石块砌成一层耐酸衬里,使用水玻璃耐酸胶泥作粘结材料。90 年代初期开始应用在化学化工设备的防腐处理上,在几条染料产品生产线上的重氮化反应器设备上采用了这一防腐技术,主要用它来粘贴耐酸瓷砖和防腐,取得了较好的效果^[53]。

1.4.2 水玻璃分类

根据使用的钠水玻璃或钾水玻璃分为两类,钠水玻璃粘结剂称钠水玻璃耐酸混凝土,钾水玻璃粘结剂称为钾水玻璃耐酸混凝土。钠水玻璃耐酸混凝土用量较大,钾水玻璃耐酸混凝土仅在一些中应用。按耐酸粉料分类主要有硅质耐酸胶泥,耐酸粉料采用石英粉或耐酸瓷粉辉绿岩耐酸胶泥,耐酸粉料采用辉绿岩铸石粉安山岩耐酸胶泥,耐酸粉料采用安山岩粉。按用途分类水玻璃耐酸胶泥于水玻璃胶材中仅加入耐酸粉料适量,用于涂抹或砌筑耐酸块材,如瓷砖、瓷板、辉绿岩板、石板等。水玻璃耐酸砂浆于水玻璃胶材中加入耐酸粉料和细骨料,用于耐酸的抹灰层或砌筑表面较粗糙的耐酸块材,如花岗岩,耐酸混凝土预制块等。水玻璃耐酸混凝土于水玻璃胶材中加入耐酸粉料和粗、细骨料,用于捣制整体的防腐构筑物,衬里或制作耐酸混凝土预制块。原材料及要求水玻璃耐酸胶泥的原材料,主要有耐酸骨料、粉料、粘结剂和硬化剂,用于水玻璃改性的还有各种外加剂,原材料的性质不同,而酸胶泥就会是有不同的性能和使用范围^[54]。

1.4.3 施工原料及特性^[55-68]

水玻璃是耐酸胶泥的粘结剂,最常使用的是模数为 2.6-3.0,比重为 1.36-1.42。水玻璃的溶液可以与水按任何比例混合,根据溶液中加水量多少,其比重及粘度都随之变化,水玻璃溶液的模数为 2.63,比重为 1.5 左右,粘度增加非常迅速。而模数 1-2 的水玻璃溶液其粘度随比重的变化缓慢,模数越高,粘度增长剧烈,这是由于物理化学性质不同所造成的模数高,溶液中二氧化硅含量越多,复杂的胶凝生成物数量也随之增大,溶液呈现胶体性质的能力越强,所以粘度随比重变化大。当模数低时,特别是模数 1-2 时,水玻璃溶液含有的二氧化硅胶体颗粒较少,整个体系表现非胶体溶液的性质较强。所以粘度随比重变化较小。水玻璃溶液具有较强的粘结性能,其粘结强度的大小与胶体的组分有关,低模数的水玻璃溶液,由于主要含晶质成分,其粘结性就弱。高模数的溶液,由于主要含

胶体组分,其粘结性强。在水玻璃溶液中加入尿素,可能提高粘结能力,但不影响其粘度。通过加入各种外加剂来改变溶液的性质或制品的性质和性能,在水玻璃中加入呋喃类单体,三聚氰胺类外加剂或水溶性树脂等,都可提高水玻璃耐酸制品的密实性并能改善其它性能。水玻璃与氟硅酸钠的反应为酸碱中和反应。随着反应的进行,溶液中的氢氧化钠逐渐被氢氟酸中和,其碱度逐渐下降,硅胶凝胶不断析出,形成了坚固的硬化产物。

水玻璃常用固化剂为氟硅酸钠。氟硅酸钠系生产过磷酸钙或铝厂生产氟化盐的产品,一般情况呈白色结晶粉体,分子量为 188,比重 0.65。氟硅酸钠在水中的溶解度很小,常温下在 1%以下。温度升高到 100°C,溶解度增加至 2.5%,氟硅酸钠的水溶液呈现酸性,值为 3,由于水解产物含有氢氟酸。氟硅酸钠不得结块受潮,结块者不能使用。

传统的水玻璃固化剂是氟硅酸钠,但具有一定的毒性,因此人们开始寻找环保型固化剂。无机缩合聚磷酸盐是一种具有特殊性质的功能型无机高聚物,国外在 20 世纪 80 年代就有专利报道无机高聚物在耐酸灰泥中作为固化剂使用¹,缩合磷酸铝便是其中一种,目前国内仅有少数厂家生产这类产品,生产规模较大的有广西新晶科技有限公司、河北鑫盛化工有限公司和成都三特玻璃钢防腐科技有限公司。缩合磷酸铝的固化性能主要取决于其缩合度,缩合度又与配料比和煅烧温度有关。

水玻璃耐酸胶泥的粗细骨料,一般由天然耐酸岩石或人造耐酸石材经粉碎而得到,常采用的有石英石、花岗石、安山岩,辉绿岩,酸性耐火粘土砖,也可使用天然的石英质河沙卵石。石英石二氧化硅含量在 95%以上,纯度高的呈白色,结构致密、材质坚硬。天然石英砂要求石英砂含量 96%以上,颗粒结构致密,比重在 2.6-2.65 范围,它含有杂质粘土,云母长石等。石英质的河卵石,颗粒较大,经过挑选粉碎也可使用。

花岗岩是一种原生复成岩,颜色呈浅灰色或粉红色,由石英、长石、云母组成孔隙小硬度大。辉绿岩和玄武岩化学成份、耐酸度较好。安山岩化学成分主要为二氧化硅,也是一种原生喷出岩。它的主要组成是长石、角闪石、辉石等。其中斜长石含量较高,呈紫灰色或紫红色。安山岩对盐酸和硝酸稳定性好,热稳定性好,可耐 1000°C 以下的酸介质,对硫酸稳定性较差。

耐火粘土砖的耐稀酸及耐水性好,可用于 1000°C 以下高温的耐酸工程中,是一种人造耐热酸石料,是耐火材料厂生产的半酸性耐火制品。耐酸骨料水玻璃耐

酸混凝土的粗细耐酸骨料应符合要求。粉料要求二氧化硅含量高,氧化钙含量低。石英石粉和耐火粘土砖粉料较好,辉绿岩粉等也较好,但耐酸强度低于以上二种。耐酸粉料多数由天然耐酸岩石或人造石材经磨细加工而成,如铸石粉、石英粉、瓷粉等。石英粉的使用效果由于抗渗性、收缩率低不如铸石粉好,铸石粉的以上二点正好优于石英粉,瓷粉调制的耐酸胶泥和易性好,收缩小、耐酸性强,使用效果较为理想。

1.5 本文的研究意义和主要内容

1.5.1 本文的研究意义

如前所述,国内呋喃树脂用作耐腐蚀工程材料经历了一个曲折的过程。七十年代以前呋喃树脂的应用处于十分不利的境地,一些生产糠醛为原料的呋喃树脂的工厂被迫下马,另找出路,直到七十年代末期,以 YJ 型呋喃树脂为代表的糠醇型呋喃砂浆和胶泥在国内获得了较成功的推广应用,我国呋喃树脂的耐蚀应用又开始了新的起点。但是 YJ 型呋喃树脂的粘结强度较低,未能达到西德产品指标,但能满足一般工程使用,在国内得到了推广应用。随着耐腐蚀块材质量的提高,如耐酸瓷砖致密度和耐酸度的提高,表面状况有了很大改善,导致 YJ 型呋喃树脂粘结强度降低。YJ 型呋喃树脂胶泥对耐酸瓷砖的粘结强度标准为 1.5MPa,但产品实测指标很难达到 1.0MPa,致使防腐蚀工程质量问题比较突出。后经徐兰州等反复研究下,于 1993 年研制开发出 XLZ 型呋喃树脂,其技术性能超过了 80 年代后期德国同类型产品的技术水平。现一直由汇波防腐技术有限公司正式生产,并形成了 6 种型号系列,能满足不同条件的使用要求,经在各种类型的耐腐蚀工程中使用,取得了良好的应用效果。

XLZ 型呋喃树脂与 YJ 型呋喃树脂同属糠醇糠醛型呋喃树脂其应用范围基本相同,但由于生产工艺不同,在产品的技术性能上有明显的差别。XLZ 型呋喃树脂的主要性能得到改进,表现在以下方面:粘结强度大幅度提高;抗压、抗拉强度提高;耐热性能提高;耐腐蚀性能好。经过十几年的发展,“汇波牌”XLZ 型呋喃树脂在国内防腐界已经形成良好的品牌,广泛用于冶金企业、化工企业以及建筑企业等,产品还出口到国外。汇波防腐技术有限公司并且根据实际需要还成功开发出了低温施工型防腐用呋喃树脂。然而汇波防腐技术有限公司在开发与应用“汇波牌”XLZ 型呋喃树脂中也发现一些难以解决的问题:(1)在施工中,“汇波牌”XLZ 型呋喃树脂使用了酸性催化剂,固化时有较强烈的气味,挥发出的气

体对施工工人（特别是在密闭的较小空间如烟卤施工时）的身体健康造成了一定程度的危害；(2)“汇波牌”XLZ 型呋喃树脂合成时使用的原料是透明浅色的液体，而施工固化物却为单一的黑色固体，固化物单一的黑色不能满足美观的要求，在一些需要浅色或透明的地方不能使用，这两个因素制约了其应用与进一步发展。所以开展防腐用呋喃树脂施工低气味及浅色化研究对黄石市汇波防腐技术有限公司的拳头产品-“汇波牌”XLZ 型呋喃树脂在国际上占有领先地位具有重要作用，同时对大型的冶金、化工和建筑企业的防腐具有重要意义。

在另外一方面，黄石市汇波防腐技术有限公司用于浓酸的钾水玻璃胶泥为其主要产品之一。该产品还是采用传统的液体水玻璃和固体耐酸粉料及硬化剂两种组分混配而成的，主要用于粘结化工设备，如塔、槽、罐、管等内衬的耐酸砖板，做耐酸水泥或耐酸混凝土等。由于它为粉—胶双组分，运输使用十分不便，施工时要在现场临时配比，施工后还要做多次酸化处理，施工程序复杂，施工质量难以保证。因上述缺点，使其应用受到一定限制，国内一些场合则采用进口单组分水玻璃胶泥。目前单组分水玻璃胶泥国内有一定文献报道，但是没有见产品。单组分水玻璃胶泥仍为外国产品所垄断，为了改变这种外国产品垄断的局面，以原有产品为基础，开发单组分水玻璃胶泥对我国的水玻璃防腐材料及工程有重要的现实意义。

1.5.2 本文的主要研究内容

- (1) 低气味呋喃树脂的制备。
- (2) 高强度低气味呋喃树脂胶泥的制备及性能。
- (3) 呋喃树脂的浅色化实验探索。
- (4) 单组分水玻璃胶泥的制备及性能。

2 低气味呋喃树脂的制备

2.1 引言

经过十几年的发展,“汇波牌”XLZ 型呋喃树脂在国内防腐界已经形成良好的品牌,广泛用于冶金企业、化工企业以及建筑企业等,产品还出口到国外。汇波防腐技术有限公司并且根据实际需要还成功开发出了低温施工型防腐用呋喃树脂。然而汇波防腐技术有限公司在开发与应用“汇波牌”XLZ 型呋喃树脂中也发现在施工中,“汇波牌”XLZ 型呋喃树脂使用了酸性催化剂,固化时有较强烈的气味,挥发出的气体对施工工人(特别是在密闭的较小空间如烟囪施工时)的身体健康造成了一定程度的危害。本文尝试通过改变分子结构的方法,不使用具有强挥发性的糠醛试剂,通过糠醇与甲醛反应形成低聚物,减少挥发物组分,降低树脂施工时的气味。

2.2 实验与方法

2.2.1 主要原料(见表 2-1)

表 2-1 主要原料一览表

化学试剂名称	规格	生产厂家
糠醇	工业品	黄石汇波防腐技术有限公司提供
37%甲醛溶液	试剂	上海化学试剂厂
催化剂 A	化学纯	上海振兴化工一厂
氢氧化钠	化学纯	上海山海工学团实验二厂
II 型呋喃树脂	工业品	黄石汇波防腐技术有限公司提供
粉料	工业品	黄石汇波防腐技术有限公司提供
酸固化剂	工业品	黄石汇波防腐技术有限公司提供

2.2.2 主要仪器

pH B-5 便携式 pH 计(上海伟业仪器厂); 真空干燥箱(上海浦东跃欣科学仪器厂); 电热鼓风恒温干燥箱(河南电炉烘箱厂); LND-1 型涂-4 粘度计(上海安德仪器设备有限公司); EQUINOX 型傅立叶红外光谱仪(德国 Bruker 公司); Varian Mercury 公司 VX-300 核磁共振仪。

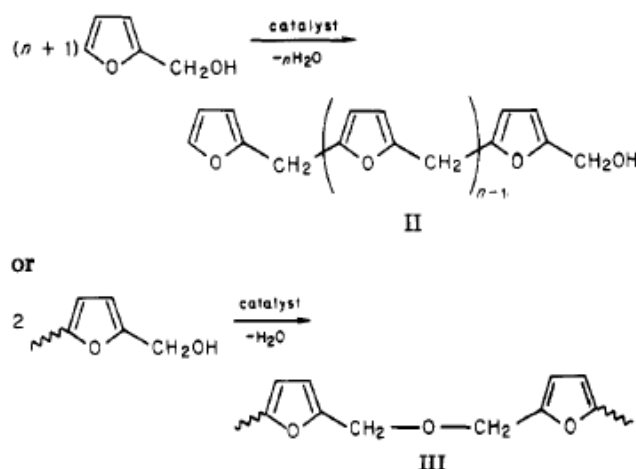
2.2.3 低气味呋喃树脂的合成

将计量的糠醇和甲醛溶液投入到装有温度计、搅拌器和回流冷凝装置的三口瓶中，搅拌，再加入一定量催化剂 A，形成均相溶液，然后将溶液加热到 80—115℃，反应一定时间后脱水，冷却，再加入一定量的氢氧化钠溶液，加入甲醛清除剂搅拌，冷却，即得产品。

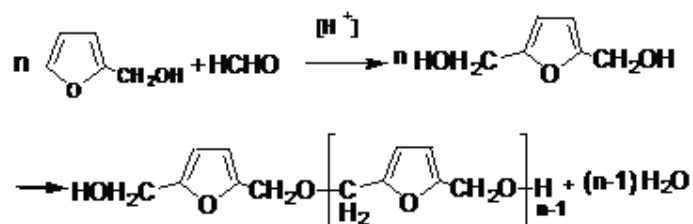
2.3 结果与讨论

2.3.1 低气味树脂合成机理的分析

糠醇在酸性条件下很容易缩聚成树脂。在缩聚过程中糠醇分子中的羟甲基可以与另一个分子中的 α 氢原子缩合，形成次甲基键，缩合形成的产物中仍有羟甲基，可以继续缩聚反应，最终形成线型缩聚产物糠醇树脂。传统的 XLZ 型糠醇糠醛型呋喃树脂的合成主要是以糠醇为原料，在酸性催化剂的催化作用下发生聚合反应，生成低聚物，再用糠醛为活性稀释剂，得到糠醇糠醛型呋喃树脂^[25]。涉及到的主要化学反应如下：



为了改变传统的 XLZ 型糠醇糠醛型呋喃树脂的施工刺激性问题，有必要改变原有固化体系，本实验思路是不采用挥发性的低分子物质-糠醛，采用糠醇与甲醛共聚，形成低粘度树脂，而不使用稀释剂，合成的树脂分子结构主要为呋喃环，能保持呋喃树脂良好的综合性能。糠醇甲醛型呋喃树脂的合成机理如下：



以上机理实际上包括以下 8 步反应：

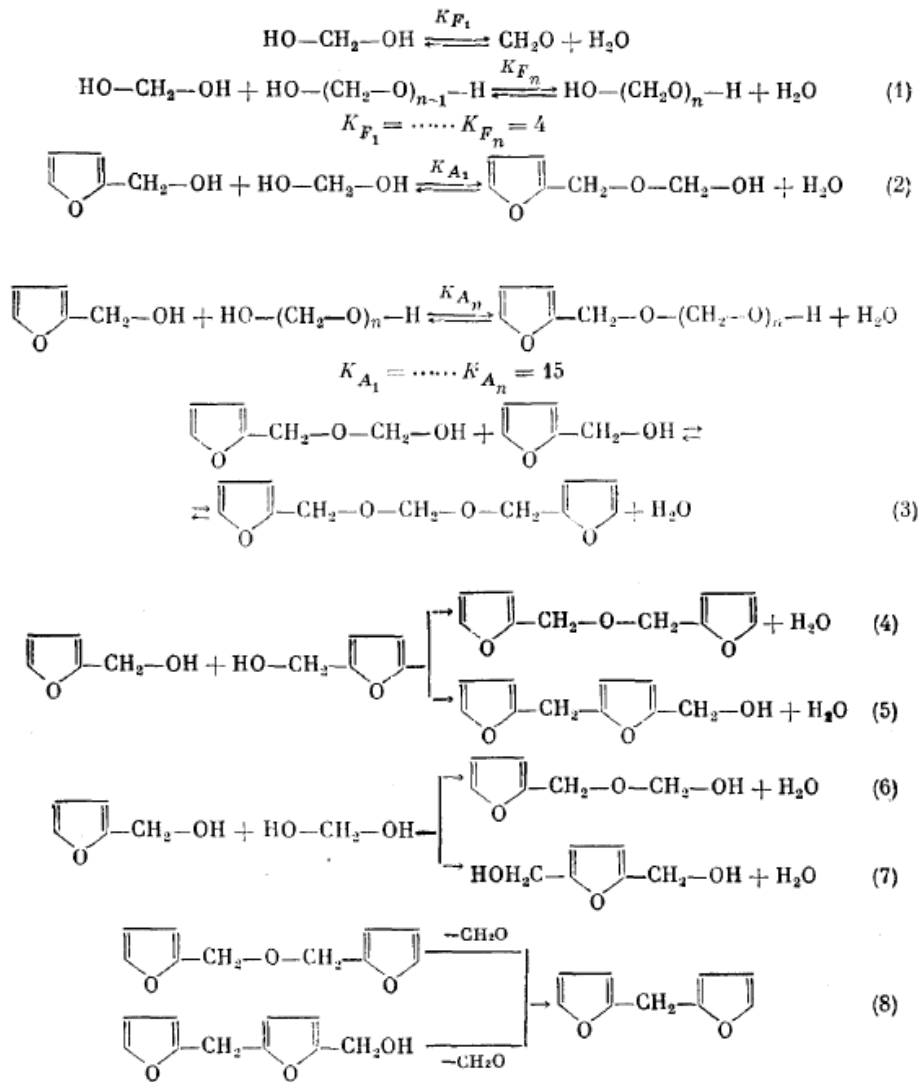


图 2.1 糠醇甲醛型呋喃树脂的合成机理

2.3.2 合成工艺条件的确定

糠醇和甲醛的反应较复杂，影响的因素较多，反应过程中极易发生凝胶现象。控制反应的温度、反应时间和糠醇和甲醛比例等因素十分重要。树脂的稳定性主要和树脂的聚合度有关。使用较多量的甲醛，易生成多羟甲基化合物，羟甲基含量的相应提高增强了树脂的水溶性，但会导致树脂的固含量下降，固化困难，同时引起游离甲醛含量的提高，使产品有刺激性气味，同时会使树脂性能的下降。由于影响树脂性能的因素较多，这里就甲醛与糠醇配比、反应温度、反应时间、催化剂用量、碱的用量和脱水时间对树脂性能的影响来选取合成粘度适中、气味较低和稳定性好的树脂最佳合成工艺。

(1) 甲醛与糠醇的比例对树脂性能的影响

由表 2-2 可知，树脂气味随糠醇与甲醛物质的量比增加而降低，当糠醇与甲醛物质的量比高于 1:0.5 时，合成树脂气味较淡，可能是游离甲醛含量较低。同时树脂的粘度较低。当没有甲醛时，树脂的粘度太高，不利于施工，说明甲醛的共聚可以改善聚糠醇的工艺性能。

表 2-2 糠醇与甲醛的比例对树脂性能的影响

糠醇 (摩尔)	甲醛 (摩尔)	树脂粘度 (秒)	树脂密度 (25℃)	树脂 气味
1	0	120	2.35	无
1	0.25	28	1.09	较淡
1	0.50	27	1.08	淡
1	0.70	31	1.09	浓

(2) 反应温度对树脂性能的影响

在合成呋喃树脂的过程中，缩聚反应温度、反应时间与 pH 值的控制是决定呋喃树脂性能关键的一步。温度太高，树脂粘度会过大、储存期变短，甚至会出现凝胶现象。综合考虑后选取在 75~115℃ 下进行聚合反应，结果见表 2.2。由表 2-3 可以看出反应时间直接影响到树脂气味及粘度，进而影响树脂性能。试验发现，反应时间短，则反应不完全、分子量分布不均匀、分子链长短不一、粘度小且游离甲醛含量高；反之则分子量过大、粘度很大且储存期短。从试验效率和合成工艺控制的难易考虑，温度为 110℃ 较合适。

表 2-3 反应温度对树脂性能的影响

温度 (℃)	粘度 (秒)	密度 (25℃)	气味
70	-	1.01	浓
80	17	1.01	浓
90	18	1.05	较浓
100	21	1.09	较浓
110	28	1.09	淡
115	35	1.11	较淡

(3) 反应时间对树脂性能的影响

应时间的延长和温度的升高效果一样，可使糠醇羟甲基化反应更充分（见表 2-4）。当羟甲基化时间达到一定后继续延长反应时间对羟甲基个数的增加效果并不明显，还可以使树脂粘度较大，综合考虑反应时间为 70 分钟较好。

表 2-4 反应时间对树脂性能的影响

反应时间（分钟）	粘度（秒）	密度（25℃）	气味
40	20	1.03	浓
50	21	1.03	浓
60	23	1.09	较淡
70	28	1.12	淡
80	42	1.13	淡
90	68	1.16	淡

(4) 脱水时间对树脂性能的影响

糠醇，乙醛和甲醛发生脱水反应生成一定分子量的聚合物。脱除反应体系生成的水有利于反应向生成聚合物的方向进行。但是脱水过度可能使分子量增长过快，使得树脂的粘度过大，不利于施工，由表 2-5 可以看出适宜的脱水时间为 30 分钟。

表 2-5 脱水时间对树脂性能的影响

时间（分钟）	粘度（秒）	密度（25℃）	气味
10	24	1.02	浓
20	25	1.03	较浓
30	27	1.08	淡
40	39	1.15	淡

(5) 催化剂 A 的用量对树脂性能的影响

糠醇与乙醛和甲醛在酸性活化剂 A 作用下，才能共聚成呋喃树脂。反应机理分析表明，当有催化剂存在时，羟甲基缩合脱水，并结合成大分子直链式聚合物，即呋喃树脂。实验中采用催化剂的量不宜过高，否则反应速度与温度不易控制，且对反应设备腐蚀严重，由表 2-6 可以看出合适的催化剂量 0.2%。

表 2-6 催化剂的用量对树脂性能的影响

催化剂 A 用量 (wt%)	粘度 (秒)	密度 (25℃)	反应情况
7.7	-	-	剧烈、冲料
0.5	39	1.23	剧烈
0.2	28	1.09	平稳
0.1	19	1.05	平稳

(6)碱的加入量对树脂性能的影响

碱的加入可以消除树脂的粘度的继续增长,适当量的碱可以终止反应。由表 2-7 可以看出合适的碱量为 0.2%。

表 2-7 碱的加入量对树脂性能的影响

氢氧化钠 (wt%)	粘度 (秒)	密度 (25℃)	反应情况
1	28	1.08	平稳
0.5	28	1.09	平稳
0.2	29	1.09	平稳
0.1	42	1.32	剧烈

2.3.3 树脂表征

以上部分确定了合成低气味呋喃树脂的最佳工艺。下面通过红外、核磁对该树脂进行结构分析。图 2.2 为树脂的红外光谱图。

由图 2.2 可以看出 3400cm^{-1} 处为典型的羟基吸收峰, 1712cm^{-1} 为呋喃环上的羟甲基吸收峰,说明糠醇和甲醛发生反应生成了相应结构的聚合物。

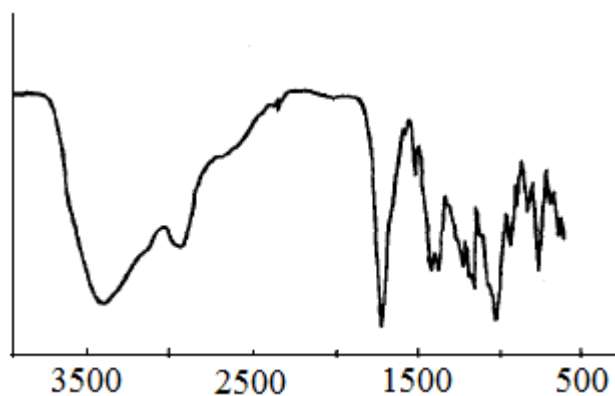


图 2.2 糠醇-甲醛树脂 IR 图

将树脂产品置于 45°C 下的真空烘箱中 24 小时，除去产品中水分后进行核磁分析，以氘氯仿为溶剂得到的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 2.3 所示。

由图 2.3 可以看出 4.4ppm 处为典型的亚甲基醚上氢原子的位移，主要由糠醇和甲醛发生缩聚反应生成。

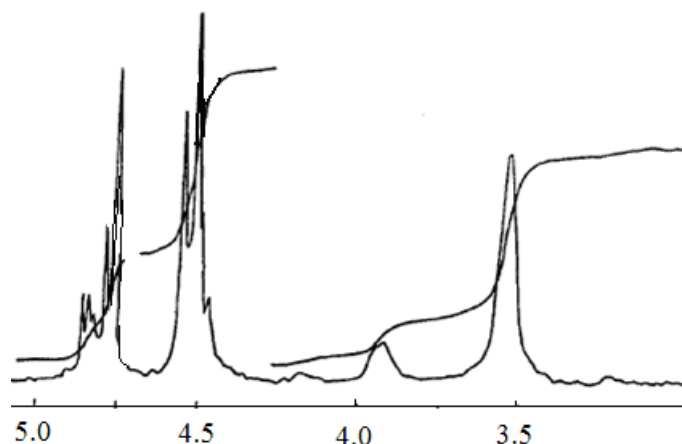


图 2-3 糠醇-甲醛树脂的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱

2.4 本章小结

1、确定了合成低气味呋喃树脂的最佳工艺为：糠醇与甲醛物质的量比高于 1:0.5；温度为 110°C；反应时间为 70 分钟；脱水时间为 30 分钟；合适的催化剂量 0.2%；合适的碱量为 0.2%。

2、对合成的低气味呋喃树脂进行了红外和核磁表征，说明糠醇与甲醛发生缩聚反应生成了亚甲基醚。

3 高强度低气味呋喃树脂胶泥的制备

3.1 引言

在上章我们尝试通过改变分子结构的方法，不使用具有强挥发性的糠醛试剂，通过糠醇与甲醛反应形成低聚物，减少挥发物组分，降低树脂施工时的气味。本章通过树脂与粉料配合形成胶泥，测试固化产品的物理机械性能、防腐蚀性能及微观结构等，为应用提供理论参考。

3.2 实验与方法

3.2.1 主要原料(见表 3-1)

表 3-1 主要原料一览表

化学试剂名称	规格	性状	产地
糠醇	工业品	红棕色液体	市场购买
糠醛	工业品	棕红色液体	市场购买
甲醛	工业品	白色粉末	市场购买
新型呋喃树脂	试验品	棕红色液体	按第二章方法制备
固化剂	试验品	白色粉末	氨基磺酸
固化剂 A	试验品	白色粉末	自制
催化剂 I	试验品	白色粉末	自制
催化剂 II	试验品	白色粉末	自制
石英砂粉	工业品	白色颗粒	黄石汇波防腐技术有限公司
石墨	工业品	黑色粉末	黄石汇波防腐技术有限公司

3.2.2 主要仪器

pH B-5 便携式 pH 计 (上海伟业仪器厂); 真空干燥箱 (上海浦东跃欣科学仪器厂); 电热鼓风恒温干燥箱 (河南电炉烘箱厂); 万能液压机(深圳瑞格尔公司)。

3.2.3 呋喃树脂胶泥的制备

称取计量的呋喃树脂 (按第2章方法制备)、固化剂和石墨粉; 将石墨粉加入树脂中, 搅拌均匀; 在冷却条件下, 向体系中慢慢加入固化剂, 最后将称好的石英砂 (70目)、石英粉 (170目) 一起混匀。

3.2.4 呋喃树脂胶泥物理性能测试

(1) 初、终凝时间的测定

试验时, 将胶泥的两组分分别放入设置好温度的恒温箱内24小时, 以保证材料的温度和恒温箱内的温度绝对一致, 然后在恒温箱内搅拌均匀装模(模高40mm, 上口直径65mm, 下口直径75mm), 调好初、终凝仪的指针高度, 每隔5分钟测量一次。从搅拌时起至试针沉入胶泥中离模底1mm的时间为胶泥的初凝时间, 到试针沉入胶泥中不超过1mm的时间为终凝时间。

(2) 抗渗性及抗冻融性能测试

按水泥砂浆抗渗试验方法测定自制呋喃胶泥的抗渗性能达 $30 \text{ kg}\cdot\text{cm}^2$ ，恒压24小时不渗。冻融试验是将抗压试块在 20°C 水中浸泡4小时后，取出放入 -15°C 冰箱内冻4小时，然后取出试块再放入 20°C 水中融化4小时，如此循环至预定次数。自制呋喃树脂胶泥经50次循环后其抗压强度为757.4公斤/厘米，同原始强度值(28天) $772 \text{ kg}\cdot\text{cm}^2$ “相差很小”。

(3) 抗压强度的测定

将呋喃胶泥装入涂有脱模剂的 $30 \times 30 \times 30\text{mm}$ 的试模中，刮去表面多余部分，然后用腻子刀拍平，在手摇振动器上按规定振实，在 25°C 烘箱内养护24小时后拆模，养护至一定龄期测其抗压强度。

(4) 抗拉强度的测定

将配制好的呋喃胶泥分两次装入已涂脱模剂的、抗拉断面为 $20 \times 25\text{mm}$ 的8字模中振实，在 20°C 烘箱养护24小时后拆模，养护至一定龄期测其抗拉强度。

(5) 粘接强度的测定

粘接强度的试件为瓷砖，瓷砖的尺寸为 $70 \times 34 \times 25\text{mm}$ 。在粘接前，应保持瓷砖表面干燥，无灰尘和油污，必要时用水洗净烘干，冷却至室温备用。粘接时将按配合比配制好的胶泥涂抹在块材的粘接面中部，块材的粘接面应用胶泥充分润湿，两块瓷砖用挤压法十字交叉粘接牢固，胶泥厚度约为 3mm ，挤出的多余胶泥用刮刀刮出，养护至一定龄期测其粘接强度。

3.2.5 耐腐蚀检验

腐蚀检验的内容包括试块的重量、外观、抗压强度和腐蚀介质的变化。

(1) 重量变化计算方法：

各实验龄期试块的重量变化以百分率表示，计算公式如下：

$$\text{重量变化 (\%)} = \{(W_1 - W) / W\} \times 100$$

式中 W_1 : 检验前试块重量 (克); W : 检验后试块重量 (克)。 结果为正 (+) 表示增重, 结果为负 (—) 表示减重。

(2) 抗压强度变化计算方法：

各实验龄期试块的抗压强度变化以百分率表示，计算公式如下：

$$\text{抗压强度变化 (\%)} = \{(S_3 - S_1) / S_1\} \times 100$$

式中 S_1 : 检验前试块原始抗压强度 (兆帕); S_2 : 检验后试块抗压强度 (兆

帕)。结果为正 (+) 表示试块抗压强度增加, 结果为负 (—) 表示试块抗压强度降低。

(3) 试块外观变化观测:

主要用肉眼观察腐蚀试验后的试块表面有无裂纹、失光、侵蚀、麻点、变软等现象。用尺测量试验后试块的体积变化, 按实际做好记录。

(4) 腐蚀溶液外观变化观察:

用肉眼观察腐蚀溶液的颜色变化, 如有颜色变化表示试块内有析出物。试块的耐腐蚀性能, 以上述四种测试结果综合评定, 应该特别注意经过长期腐蚀试验后, 其性能是否趋于稳定, 试块的保留强度是否能满足使用要求, 外观是否完整。耐腐蚀性能的评定有时需要凭经验, 为了有个量的概念和便于比较, 可参考下面 (表 3-2) 标准进行比较评定。

表 3-2 耐腐蚀等级评定标准

级别	失重 (%)	增重 (%)	强度变化 (%)	外观
耐	>-0.5	<+3	>-20	试块便面除颜色外, 外观无明显变化
尚耐	-3.5~-0.5	+3~+8	-20~-40	试块便面略有起粉, 粗糙现象
不耐	<-3.5	>+8	<-40	试块发生起鼓、气泡、发酥、发软、掉角、脱皮、裂纹、破碎等现象

检验以三个试块为一组, 用汽油洗净试块表面的脱模剂, 待汽油挥发完全后, 用精度为 1% 的天平称取重量, 并检查试块外观, 测定对比抗压试块的抗压强度。对腐蚀溶液外观, 应做好详细记录。若试验介质和条件有特殊的要求时, 应按规定要求进行检验。将试块浸入检验用溶液, 试块间保持适当间隙, 每个 30×30×30 毫米试块约用 150 毫升的浸泡液。检验树脂混凝土试块时应适当增加服饰溶液的数量, 腐蚀液的液面应该高出石块表面 10 毫米。浸泡试验时间如果无特殊要求, 一般可以取 1、3、6 个月。浸泡到规定时间后, 取出试块用水洗干净, 并用试纸吸干试块表面, 然后进行各项测定, 并做好记录。如需继续浸泡试验, 应该更换新的腐蚀溶液。

根据以上要求制作 10 个 30×30×30 毫米标准试块, 按规定养护后在万能试验

机上测试其抗压强度，取其平均值为 94.4Mpa。制定待检测胶泥试块 12 组（共 36 块，每 3 块为一组），详细记录每个试块浸泡前的重量及外观（相机拍摄），分别浸泡在已制备好的腐蚀液（75%磷酸溶液,10%氢氧化钠溶液，40%氢氧化钠溶液，10%硝酸溶液，5%硫酸溶液，20%硫酸溶液，40%硫酸溶液，60%硫酸溶液，20%盐酸溶液，31%盐酸溶液，10%氢氟酸溶液，18%氢氟酸溶液）锥形瓶中。每组浸泡时间分为 1 个月、3 个月、6 个月。

3.3 结果与讨论

3.3.1 固化机理分析

根据呋喃树脂结构的特点，其硬化反应十分复杂，但最重要的是在酸催化剂作用下，呋喃环上第 5 位置上的氢与羟甲基发生脱水，放出反应热，当系统温度升高时，呋喃环参加聚合反应，使分子量不大的线型结构逐渐转变为体型结构(见图 3.1)。

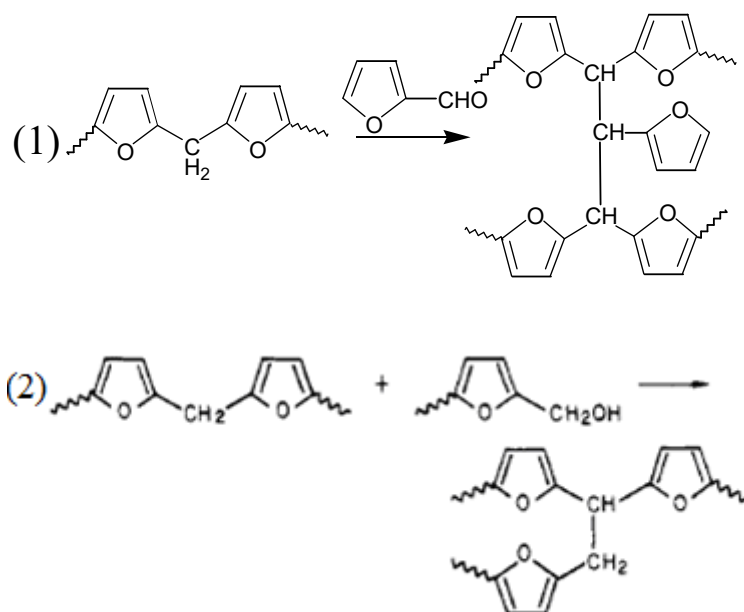


图 3.1 呋喃树脂固化机理

传统的 XLZ 型糠醇糠醛型呋喃树脂的主要成分为糠醇聚合的低聚物和糠醛的混合物，在强酸性催化剂作用下主要发生交联反应，糠醛也参与了部分固化反应。但是还有相当部分的糠醇充当糠醇齐聚物的稀释剂（溶剂），在固化时，由于酸性固化剂的催化作用，交联反应强烈放热，所以没有参与交联的糠醛由于温

度升高迅速挥发，产生刺激性气味，同时固化产生的少量的甲醛也可能产生一定的刺激性。

本实验合成的糠醇-甲醛树脂为低粘度高聚物，没有用低分子挥发物活性稀释剂，发生交联反应产生的挥发物很少，所以气味很低。

3.3.2 胶泥物理机械性能的分析

自制呋喃树脂胶泥物理性能测试结果如表3-3 (热处理后指常温7天后，热处理温度分别为40℃、60℃和80℃，相应时间分别为4h、8h和12h，经自然冷却后测得的，表中的数值是测量后的平均值) 所示:

表3-3 新型呋喃树脂胶泥试块物理性能 (MPa)

条件	抗压强度	抗拉强度	粘接强度
室温7天后	87.6	9.0	3.0
热处理后	94.4	15.0	5.2

表3-4为自制胶泥与国产YJ呋喃树脂胶泥、德国同类产品、糠醇树脂胶泥、糠酮树脂胶泥、XLZ型呋喃树脂胶泥性能比较。

表 3-4 几种呋喃胶泥物理性能的比较 (MPa)

强度	新型呋喃 树脂胶泥 (自制)	YJ 型呋喃 树脂胶泥	德国同类 产品	糠醇树脂 胶泥	糠酮树脂 胶泥	XLZ 型呋 喃树脂胶 泥
抗压强度	93-107	70	68.6	60-70	60-70	70-75
抗拉强度	15	6.0	6.0	6-7	6-7	12
粘接强度	5.2	2.5	2.8	2.9	3.5	2.5

从表3-4可以看出：自制胶泥的抗压强度在92Mpa以上，其它胶泥只有60-70Mpa；抗拉强度在15.0Mpa以上，其他胶泥只有6-12Mpa；粘接强度在5.0Mpa以上，其它胶泥只有3-3Mpa。所以，自制胶泥机械性能明显高于其他胶泥。

3.3.3 固化剂种类对胶泥性能的影响

呋喃树脂必须与适量的固化剂配合使用才能使胶泥得到良好的性能。不同固化剂对呋喃树脂物理及机械性能的影响见表 3-5。

从表 3-5 可以看出：用 BP 和磷酸二氢铵固化的呋喃树脂的机械性能较好，抗拉强度在 94Mpa 以上，抗拉强度在 6.0 以上，粘接强度在 5.0 以上。并且施工时

气味较低。

表 3-5 不同固化剂对胶泥性能的影响

固化剂	抗压/Mpa	抗拉/Mpa	粘接/Mpa	固化时间/h (25℃)	施工气味
商品固化剂	70.0	6.0	1.5	12	有强刺激性气味
酸固化剂	78.3	6.2	1.8	12	气味较浓
BP	94.4	6.5	5.8	12	气味较淡

3.3.4 固化剂含量对胶泥性能的影响

采用固化性能较好的BP固化剂。表3-6为BP含量对胶泥性能的影响。

表3-6 固化剂含量对胶泥性能的影响

序号	固化剂含量 (%wt)	抗压 /Mpa	抗拉 /Mpa	粘接 /Mpa	与胶泥混合时观察到的现象
1	1.0%	56	2.8	1.9	混合时较干，基本不放热 硬化时间长
2	2.0%	90	6.2	4.5	混合时较稀，放热少
3	3.0%	94.4	6.5	5.8	混合时较稀，放热，固化 时间较短
4	4.0%	92	6.4	5.6	混合时较稀，固化时间与 2 相当

从表 3-6 中可以看出，当固化剂的含量为 3%的时候，胶泥有较好的施工性能，固化样品物理机械性能较好。若再增加固化剂的用量，胶泥的初、终凝时间还会缩短，从胶泥的成本上看，增加固化剂用量就会增加胶泥的成本。

3.3.5 树脂和粉料的配比对胶泥性能的影响

树脂和粉料的配比对胶泥的性能有很大影响。选取BP为固化剂，按表3-7比例配制胶泥，在室温（25℃）固化12小时，测试固化胶泥的物理机械性能。

表 3-7 树脂和粉料的配比对胶泥性能的影响（BP 为固化剂）

性能	树脂：粉料=1:1	树脂：粉料=1:2	树脂：粉料=1:2.5	树脂：粉料=1:3
抗压/Mpa	85.0	89.3	94.4	难以混合

抗拉/Mpa	6.2	6.2	6.5	难以混合
粘接/Mpa	5.3	5.6	5.8	难以混合

从表3-7可以看出，树脂和粉料的配比在1: 2.5时综合性能较好。

3.3.6 助剂对胶泥性能的影响

适当的界面结合强度不仅有利于提高材料的整体强度，更重要的是便于将基体所承受的载荷通过界面传递给纤维，以充分发挥其增强作用。若结合强度太低，界面很难传递载荷，不能充分发挥填料的增强作用，影响复合材料的整体强度。界面结合强度主要取决于基体与填料表面结合的性质以及填料表面状态。

选取 BP 为固化剂，按树脂：粉料配合比为 1:2.5 配制胶泥，配制时在胶泥中加入不同量的汇波混合助剂。在室温（25℃）固化 12 小时，测试固化胶泥的物理机械性能（表 3-8）。

由表 3-8 可以看出，助剂的加入可以增加胶泥的抗压、抗拉和粘接强度，但是当助剂的量超过 0.25 时胶泥的抗压、抗拉和粘接强度反而下降。说明助剂的加入量要适当，否则会降低胶泥的性能。较好的助剂添加量为 0.25%。

表 3-8 助剂对胶泥性能的影响

助剂含量/%	抗压强度/Mpa	抗拉强度/Mpa	粘接强度/Mpa
0	90.0	14.8	5.0
0.25	94.4	15.0	5.2
0.5	88.2	13.2	5.0
1	86.4	13.4	4.8

为了进一步观察助剂加入对胶泥性能的影响。将固化后的胶泥折断，取其内表面进行扫描电镜观察。图 3.1 为胶泥试块的断面扫描电镜图。（A, C 观察为 500 倍；B, D 观察为 1500 倍；A, B: 添加的助剂为 0, B,D 添加量为 0.5%。从图 3.1 可以发现没有添加助剂前，胶泥断面有较多的裂纹和孔洞（A,B），然而添加助剂胶泥断面变得更加致密，裂纹和孔洞（C,D）较少。这说明助剂的加入可以使呋喃树脂与粉料结合更紧密，有利于增加固化胶泥的胶泥的抗压、抗拉和粘接强度。这与前面的结果是一致的。

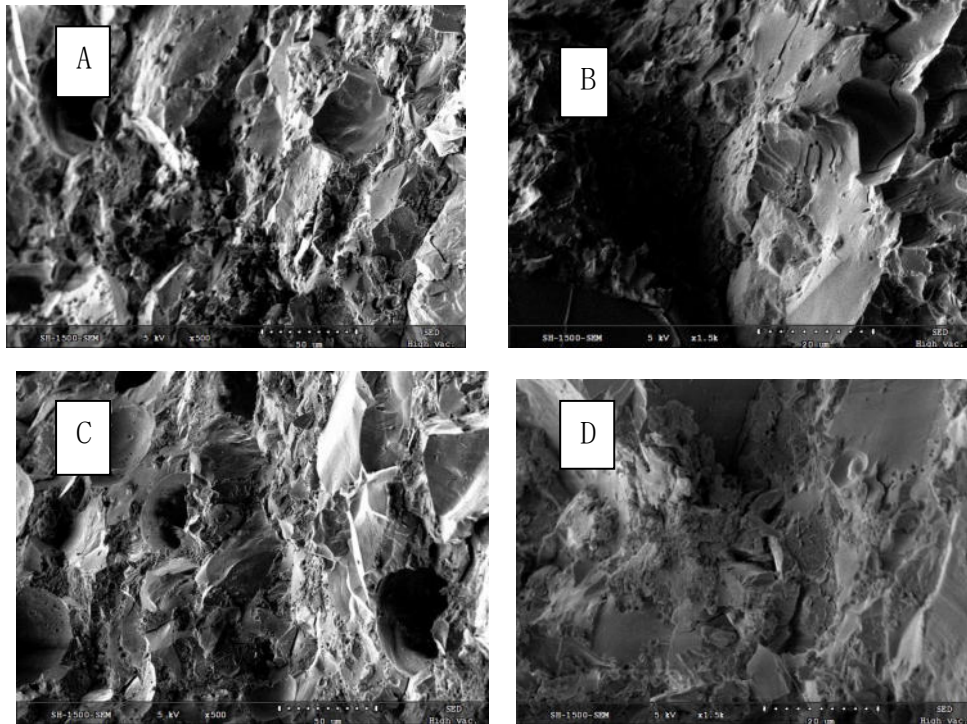


图 3.1 胶泥试块的断面扫描电镜图。(A, C: $\times 500$; B, D: $\times 1500$; A, B: %wt = 0; C, D: %wt = 0.5%)

3.3.7 胶泥耐腐蚀性能研究

根据要求将做好的胶泥试块放入相应的腐蚀液中浸泡 1、3、6 个月后分别将其取出，检测结果如表 3-8 所示：

表 3-8 胶泥耐腐蚀检测

编号	介质	浸泡时间(月)	重变化(%)	强度变化(%)	试块外观变化	介质变化	耐腐蚀级别
1	75% 磷酸	1	-0.23	-11.3	无明显变化	澄清淡黄色	耐
		3	-0.14	-4.6	无明显变化	澄清淡黄色	耐
		6	0.22	+4.0	无明显变化	澄清淡黄色	耐
2	10% 氢氧化钠	1	-0.19	-11.7	失光,有麻点	淡黄色,有沉淀物	尚耐
		3	+0.7	-15.1	表面棕色、麻点	有黄色沉淀物	尚耐
		6	+1.04	-22.6	表面棕色、麻点	淡黄色,有沉淀物	尚耐
3	40% 氢氧化钠	1	-0.22	-7.9	有少许麻点	澄清无色	耐
		3	+0.05	-8.6	有少许麻点	少许沉淀	耐
		6	+0.39	-11.7	麻点较多	有沉淀	耐

4	10% 硝酸	1	0.10	-7.2	无明显变化	澄清无色	耐
		3	+0.47	+3.9	无明显变化	少许沉淀	耐
		6	0.33	-3.1	少许麻点	少许沉淀	耐
5	5%硫酸	1	0.08	-11.3	无明显变化	澄清淡黄色	耐
		3	0.47	-10.5	无明显变化	澄清淡黄色	耐
		6	+2.6	-13.7	无明显变化	有少许沉淀	耐
6	20% 硫酸	1	-0.04	-9.6	无明显变化	澄清无色	耐
		3	+1.77	-4.7	无明显变化	澄清无色	耐
		6	+0.02	+1.8	无明显变化	有少许沉淀	耐
7	40% 硫酸	1	-0.16	+2.4	无明显变化	澄清无色	耐
		3	+1.57	-3.8	无明显变化	澄清无色	耐
		6	-0.10	-11.3	无明显变化	有少许沉淀	耐
8	60% 硫酸	1	-0.47	-3.3	无明显变化	澄清淡黄色	耐
		3	-0.15	-508	无明显变化	有少许沉淀	耐
		6	-1.2	-11.3	无明显变化	有少许沉淀	耐
9	20% 盐酸	1	-0.14	-9.3	无明显变化	少许浅绿色沉淀	耐
		3	-0.35	-8.8	无明显变化	少许绿色沉淀	耐
		6	-0.07	-12.4	无明显变化	较多绿色沉淀	耐
10	30% 盐酸	1	-0.52	-3.5	无明显变化	浅绿色,少许沉淀	耐
		3	+0.46	-6.8	无明显变化	少许绿色沉淀	耐
		6	0.89	-16.6	少许麻点	较多绿色沉淀	耐
11	10% 氢氟 酸	1	-2.60	-16.2	无明显变化	少许沉淀	尚耐
		3	-1.76	-23.8	失光	沉淀较多	尚耐
		6	-1.27	-27.3	失光	沉淀较多	尚耐
12	18% 氢氟 酸	1	-4.32	-12.7	无明显变化	少许沉淀	不耐
		3	-6.79	-14.8	失光	沉淀较多	不耐
		6	-7.39	-14.8	失光	沉淀较多	不耐

注：1.“%”指介质的质量百分比浓度；

2. 耐氢氟酸的指标体系对耐氢氟酸型呋喃树脂材料；

3. 测定时间为1个月、3个月、6个月。

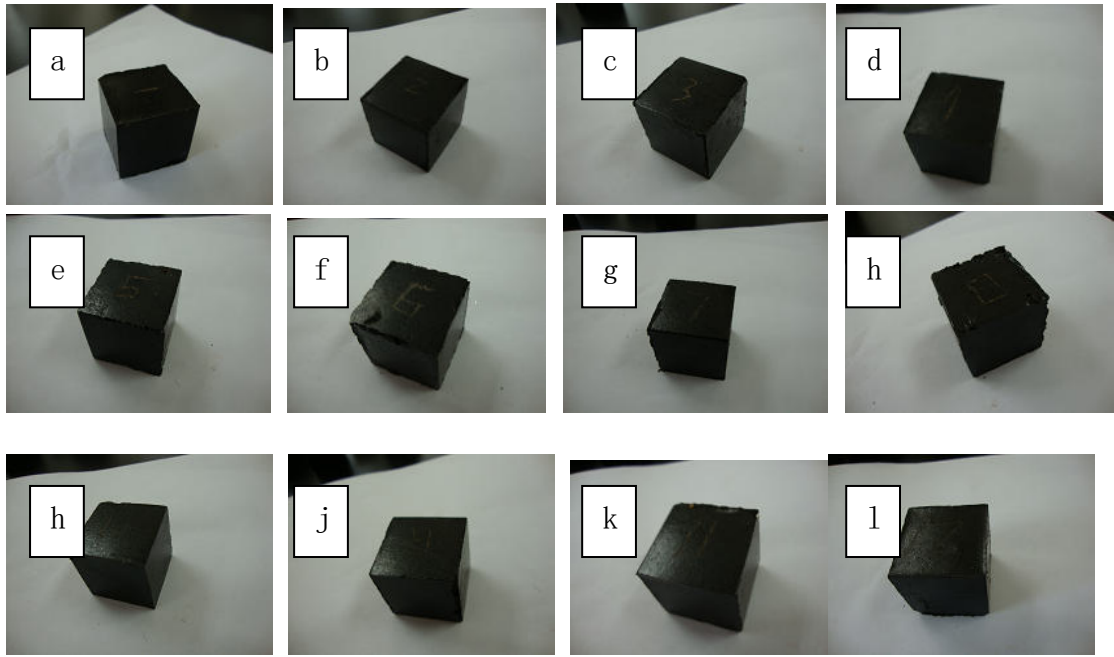


图 3.2 胶泥试块在不同介质中浸泡前照片 (a 75%磷酸; b 10%氢氧化钠; c 40%氢氧化钠; d 10%硝酸; e 5%硫酸; f 20%硫酸; g 40%硫酸; h 60%硫酸; i 20%盐酸; j 30%盐酸; k.10%氢氟酸; l 18%氢氟酸.)

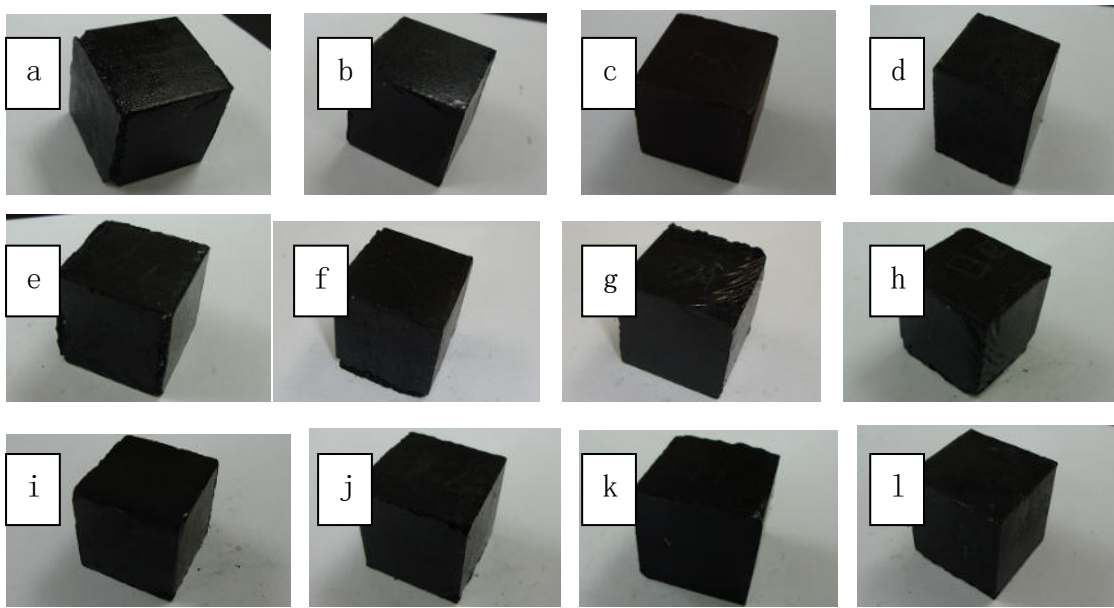
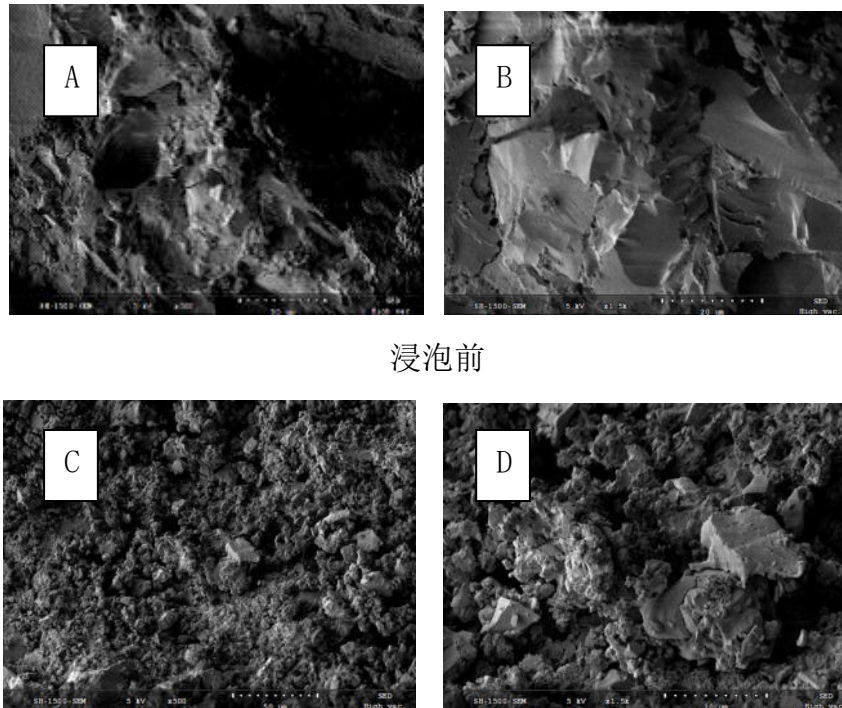


图 3.3 胶泥试块在不同介质中浸泡 3 个月后的照片。(a 75%磷酸; b 10%氢氧化钠; c 40%氢氧化钠; d 10%硝酸; e 5%硫酸; f 20%硫酸; g 40%硫酸; h 60%硫酸; i 20%盐酸; j 30%盐酸; k.10%氢氟酸; l 18%氢氟酸.)



浸泡前

图 3.4 胶泥试块在 60%硫酸中浸泡前(A,B)和浸泡 3 个月后(C,D)的断面扫描电镜图。(A, C: $\times 500$; B, D: $\times 1500$)

从图 3.2 和 3.3 可以看出胶泥试块在不同的介质中浸泡 3 个月前后基本上保持原来的现状和尺寸,外观无太大变化。为了考察介质溶液是否渗透入试样内部,对其内部微观结构产生影响,将其折断,对其断面进行扫描电镜分析。图 3.4 为胶泥试块在 60%硫酸中浸泡前(A,B)和浸泡 3 个月后(C,D)的断面扫描电镜图。从图 3.6 可以看出胶泥试块在浸泡前内部树脂和粉料结合致密,孔洞较少;然而在 60%硫酸中浸泡 3 个月后,胶泥断面变得明显粗超,粉料间有明显的孔洞,这主要是因为硫酸介质对树脂发生了浸蚀,树脂由于水解而部分脱落,然而这种腐蚀相对于整个试样来说占的比例不大。

根据国家检验标准试样的耐腐蚀性,主要测试石块浸泡前后的重量增减率以及用万能液压机测试胶泥试块浸泡前后抗压、抗拉、粘接强度的减少率。除此之外,还观察试样浸泡后表面发生的变化,如:是否失去光泽、是否出现麻点、是否出现凹凸不平、腐蚀液中是否出现沉淀物等。从表 3-9 可以看出,该胶泥试块除第 2 组(10%氢氧化钠)、第 11 组(10%氢氟酸)尚耐,第 12 组(18%氢氟酸)不耐外,其它组均有良好的耐化学腐蚀性。将自制的呋喃树脂胶泥同其它类型的(XLZ 型呋喃树脂胶泥、糠醇型呋喃树脂胶泥、糠酮复合型呋喃树脂胶泥)呋喃树脂胶泥耐腐蚀性能相比较,结果见表 3-10。

表 3-11 几种呋喃胶泥耐腐蚀性能的比较

介质/胶泥	自制呋喃 树脂胶泥	XLZ 型呋喃 树脂胶泥	糠醇型呋喃 树脂胶泥	糠酮复合型呋 喃树脂胶泥
75%磷酸	耐	耐	耐	耐
10%氢氧化钠	尚耐	不耐	不耐	不耐
40%氢氧化钠	耐	耐	耐	不耐
10%硝酸	耐	尚耐	尚耐	尚耐
5%硫酸	耐	耐	耐	耐
20%硫酸	耐	耐	耐	耐
40%硫酸	耐	耐	不耐	不耐
60%硫酸	耐	耐	不耐	不耐
20%盐酸	耐	耐	耐	耐
31%盐酸	耐	耐	耐	耐
10%氢氟酸	尚耐	不耐	不耐	不耐
18%氢氟酸	不耐	不耐	不耐	不耐

从表 3-11 可以看出：自制胶泥自制胶泥在同类胶泥中耐腐蚀性能较好。

3.4 本章小结

- 1、制备了高强度低气味呋喃树脂胶泥。
- 2、胶泥具有施工低气味，主要是由于没有使用小分子挥发物稀释剂。
- 3、制备的胶泥具有较好的机械强度和耐腐蚀性能。

6 结论

6.1 本文的主要研究结果

(1) 确定了合成低气味呋喃树脂的最佳工艺为：糠醇与甲醛物质的量比高于 1:0.5；温度为 110℃；反应时间为 70 分钟；脱水时间为 30 分钟；合适的催化剂量 0.2%。

(2) 对合成的低气味呋喃树脂进行了红外和核磁表征，说明糠醇与甲醛发生缩聚反应生成了亚甲基醚。

(3) 制备了高强度低气味呋喃树脂胶泥，该胶泥施工时无刺激性气味，主要原因是由于没有使用小分子挥发物稀释剂，固化时没有小分子物质放出。

(4) 高强度低气味呋喃树脂胶泥具有较好的机械强度，抗压强度可以达

93-107MPa, 抗拉强度达 15MPa, 粘接强度达 5.2MPa。除不耐氢氟酸外, 能耐各种酸碱及酸碱介质的腐蚀。

(5) 采用简单的工艺一步合成了缩合磷酸铝固化剂。优化的合成条件为: 略

(6) 以合成的缩合磷酸铝为固化剂, 制备了单组分水玻璃胶泥, 初、终凝时间可以达到施工要求, 抗压强度可以达 7.93 MPa, 但还需提高。

6.2 本论文的创新之处

(1) 从改变呋喃树脂分子结构着手, 得到低气味呋喃树脂, 进而得到具有良好综合性能的高强度低气味呋喃树脂胶泥。

(2) 采用简单的工艺一步合成了缩合磷酸铝固化剂, 降低了能耗。开发出单组分水玻璃胶泥, 具有良好的施工特性。

致谢

本论文在导师晏石林、余剑英教授的精心指导和殷切关怀下得以顺利完成了。在这两年中, 两位老师在我的培养上倾注了大量精力。晏石林老师渊博的知识、严谨求实的治学态度、兢兢业业的工作作风、勇于开拓的创新精神和宽厚待人的作风让学生终身铭记。余剑英教授捷的思维、踏实的工作作风和热情的指导将是我永远学习的榜样! 感谢黄石汇波防腐技术有限公司所有员工的无私帮助和大力支持。感谢黄石汇波防腐技术有限公司余波总经理的帮助和关怀。感谢黄石汇波防腐技术有限公司张冬生、卢觉晓工程师对的协作和帮助。同时感谢武汉理工大学陈勇博士帮助完成了部分测试工作。

李胜方

二〇一一年于黄石