

乙烯基酯树脂 及其应用

常州华科聚合物股份有限公司 组织编写

江先龙 编著



化学工业出版社

乙烯基酯树脂 及其应用

常州华科聚合物股份有限公司 组织编写

江先龙 编著



化学工业出版社

《乙烯基酯树脂及其应用》是国内乙烯基酯树脂方面第一本专业性书籍。

本书主要内容如下：乙烯基酯树脂的历史、背景、最新进展等；乙烯基酯树脂的基本化学知识，包括合成原理及原料、液态树脂基本性能及测试方法、固化物基本性能及测试方法等；乙烯基酯树脂的成型技术；乙烯基酯树脂的各种防腐蚀应用表现形式；乙烯基酯树脂在典型行业中的应用；耐腐蚀数据。

本书旨在为复合材料领域、防腐蚀工程领域、涂料领域、胶黏剂领域的科研人员、设计人员、应用人员提供一本既能系统了解乙烯基酯树脂的基本理论及应用原理，又能了解乙烯基酯树脂最新科研及最新应用进展的专著。本书既可作为复合材料专业、防腐蚀专业的本专科学生及防腐蚀类职业学校学员的基础性教学参考书，也可作为下游企业技术人员和设计人员的一本包括但不限于乙烯基酯树脂重防腐方面的专业参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

乙烯基酯树脂及其应用/江先龙编著；常州华科聚合物股份有限公司组织编写. —北京：化学工业出版社，2014.5
ISBN 978-7-122-20214-7

I. ①乙… II. ①江…②常… III. ①环氧树脂-丙烯酸树脂-研究 IV. ①TQ323

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 063060 号

责任编辑：王苏平 张 龙
责任校对：顾淑云 李 爽

文字编辑：颜克俭
装帧设计：张 辉

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）
印 刷：北京市振南印刷有限责任公司
装 订：三河市宇新装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张 26 3/4 字数 669 千字 2014 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

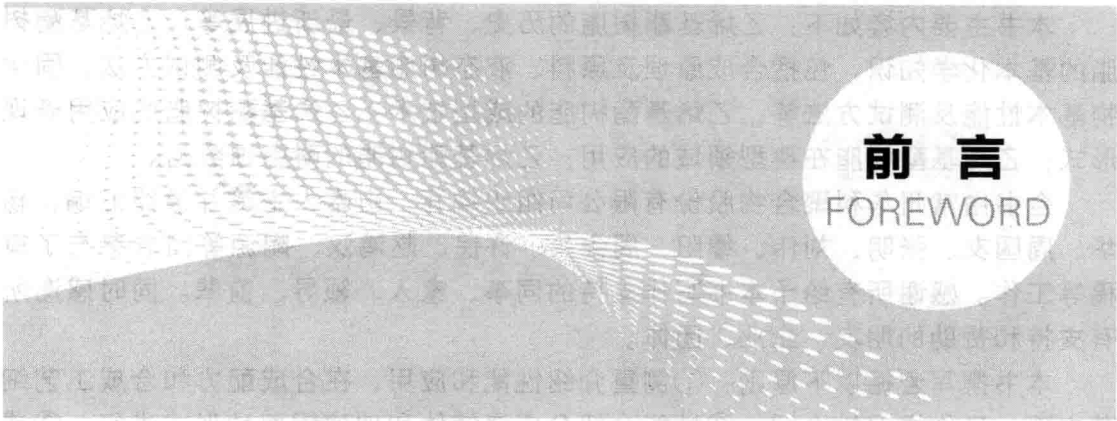
购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：108.00 元

版权所有 违者必究



前言 FOREWORD

乙烯基酯树脂在 20 世纪 60 年代就问世了,但在我国还是一个比较“新”的树脂——绝大多数下游客户对乙烯基酯树脂的了解还较少。普及乙烯基酯树脂知识、让更多用户了解如何才能更好地使用乙烯基酯树脂,是笔者前几年开始撰写此书的初衷。

乙烯基酯树脂,已成为“超级防腐蚀树脂”的代名词,其耐蚀性、力学性能、工艺操作性、性价比等都非常突出。包括笔者母校(华东理工大学)多位师长在内的前辈在乙烯基酯树脂的相关知识宣传和推广上,做了很多扎实的工作;但并未见有一本专门的相关书籍,仅在学术论文、专利上有零散的介绍。笔者掌握的乙烯基酯树脂相关知识远不如师长前辈们多,但笔者爱好学习,自认为还年轻,喜欢接触新鲜事物和知识,凭借在乙烯基酯树脂及其应用领域多年的实践经验,尝试着将对乙烯基酯树脂的理解和其他相关知识进行汇编汇总,促成了本书。

环氧树脂、不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂、呋喃树脂、酚醛树脂是最常用的五大热固性树脂,其中前四种树脂在现场防腐工程中使用尤为频繁。据不完全统计,我国 2012 年乙烯基酯树脂的表观消费量已经接近 5 万吨,笔者认为还有很大的增长空间。酚醛树脂、环氧树脂、不饱和聚酯树脂,大家都能找到许多专业书籍。虽然乙烯基酯树脂的应用广泛,但迄今为止,国内并没有一本论述乙烯基酯树脂的专著,大家能见到的都只是不饱和聚酯树脂相关书籍中的某一章节的只言片语。乙烯基酯树脂的确是一种特殊的不饱和聚酯树脂,但其合成原理、性能、应用与不饱和普通聚酯树脂有着非常大的差别。

本书的目标阅读对象主要集中在复合材料、防腐蚀工程、防腐涂料、胶黏剂等领域。笔者力图通过本书使读者既能了解乙烯基酯树脂的基本理论及应用方向,也能清楚乙烯基酯树脂的最新发展方向和成果。本书既可作为复合材料专

业、防腐蚀专业的本专科学生及防腐蚀类职业学校学员的教学参考书，也可作为下游客户的专业参考资料。

本书主要内容如下：乙烯基酯树脂的历史、背景、最新进展等；乙烯基酯树脂的基本化学知识，包括合成原理及原料、液态树脂基本性能及测试方法、固化物基本性能及测试方法等；乙烯基酯树脂的成型技术；乙烯基酯树脂的应用表现形式；乙烯基酯树脂在典型领域的应用；乙烯基酯树脂的耐腐蚀数据。

全书由常州华科聚合物股份有限公司组织编写，由本人主笔并最终汇编，杨华、周国友、张明、刘伟、缪阳、周会兵、许民、赵鸿汉、陶源等同志参与了审稿等工作。感谢所有给予本书写作支持的同事、家人、领导、前辈。同时感谢所有支持和赞助的朋友、企业、团体。

本书撰写遵循以下原则：①侧重介绍性能和应用，在合成配方和合成工艺细节方面，只作概况性介绍；②性能介绍分成浇铸体和玻璃钢两种形式进行；③成型指导部分，侧重手糊玻璃钢的成型指导；④按从薄到厚的不同应用表现形式介绍乙烯基酯树脂的重防腐；⑤应用部分着重介绍用得较多的典型领域；⑥耐化性数据，主要参考了常州华科聚合物股份有限公司相关资料。本书是笔者计划编写的《树脂重防腐》系列图书之一。除此之外，笔者期望继续完成《树脂重防腐》系列中未完成的部分，期待早日与广大读者见面。

编著此书，是出于个人兴趣，是总结、升华、提高自己，也期望为整个行业的发展略尽绵薄之力。笔者一直非常期望国内能形成像美国 NACE 技术论坛一样的分享氛围，“事在人为，从我做起！”，www.51fangfu.com 就是一个笔者推崇“分享精神”很好的佐证。笔者团队在积极倡导“树脂重防腐”的同时，也会尽可能将笔者公司各种合成树脂在高性能复合材料、涂料、胶黏剂等领域的应用经验和广大读者们一起分享。

乙烯基酯树脂的知识面太广，笔者不可能在所有领域都一一介入，因此只能从笔者的粗浅理解去写，难免存在一些不当之处，敬请各位读者批评指正。

江先龙

2014 年 2 月于上海

目 录

CONTENTS

第 1 章 ▶ 概述

- 1.1 定义 /1
- 1.2 历史与背景 /3
- 1.3 特点 /6
- 1.4 应用领域 /7
- 1.5 新终端应用发展趋势 /8

第 2 章 ▶ 乙烯基酯树脂基本化学知识

- 2.1 化学结构 /11
- 2.2 原料 /14
- 2.3 乙烯基酯树脂的制造方法 /27

第 3 章 ▶ 改性乙烯基酯树脂及中间体

- 3.1 化学改性 /29
- 3.2 物理改性 /39

第 4 章 ▶ 液态乙烯基酯树脂物理性质与化学特性

- 4.1 分子量与黏度 /44
- 4.2 触变性 /46
- 4.3 可增稠性 /46
- 4.4 自由基固化机理 /49
- 4.5 25℃ 常温固化实验 /49
- 4.6 中高温固化实验 /50
- 4.7 外观与色度 /51
- 4.8 酸值 /51
- 4.9 热稳定性实验 /52
- 4.10 固含量和不挥发分 /53

4.11	微观分析	/55
4.12	热分析	/57
4.13	光固化	/57
4.14	电子束固化	/60
4.15	VOC 挥发/环保性	/61

第 5 章 乙烯基酯树脂浇铸体性能

5.1	促进剂	/64
5.2	固化剂	/67
5.3	固化体系	/71
5.4	固化度	/74
5.5	分子式结构赋予的性能	/75
5.6	固化收缩率	/76
5.7	力学性能	/77
5.8	电气性能	/79
5.9	耐热性	/79
5.10	耐水性和耐碱性	/81
5.11	耐酸和酸性介质	/83
5.12	耐溶剂性	/87
5.13	耐候性	/93
5.14	阻燃性	/95

第 6 章 乙烯基酯树脂玻璃钢性能

6.1	乙烯基酯树脂玻璃钢概述及测试标准	/100
6.2	乙烯基酯树脂玻璃钢的力学性能	/102
6.3	乙烯基酯树脂玻璃钢的电气性能	/104
6.4	乙烯基酯树脂玻璃钢的耐候性	/105
6.5	乙烯基酯树脂玻璃钢的耐热性	/106
6.6	乙烯基酯树脂玻璃钢的阻燃性	/108
6.7	乙烯基酯树脂玻璃钢的耐疲劳性	/109
6.8	乙烯基酯树脂玻璃钢的耐化学药品腐蚀性能	/109
6.9	特殊乙烯基酯树脂复合材料	/118
6.10	乙烯基酯树脂玻璃钢的废弃物处理	/121

第 7 章 乙烯基酯树脂常见成型方法

7.1	接触成型	/124
7.2	压力成型	/125
7.3	纤维连续成型	/126
7.4	常见 FRP 缺陷与原因分析	/127

第 8 章 乙烯基酯树脂应用指导

8.1	防腐理论知识	/130
-----	--------	------

8.2	乙烯基酯树脂性能简介	/133
8.3	乙烯基酯树脂成型指导	/143

第9章 乙烯基酯树脂重防腐应用表现形式

9.1	概述	/196
9.2	乙烯基酯树脂厚涂层	/200
9.3	乙烯基酯树脂重防腐地坪及地面工程	/202
9.4	乙烯基酯树脂胶泥	/208
9.5	乙烯基酯树脂鳞片胶泥(涂料)	/214
9.6	乙烯基酯树脂砂浆	/231
9.7	乙烯基酯树脂聚合物混凝土	/231
9.8	乙烯基酯树脂玻璃钢衬里	/237
9.9	乙烯基酯树脂整体玻璃钢	/243
9.10	乙烯基酯树脂砖板衬里	/255
9.11	乙烯基酯树脂其他树脂重防腐形式	/265

第10章 乙烯基酯树脂在典型行业中的应用

10.1	概述	/271
10.2	乙烯基酯树脂在硫、硫酸及硫酸工业中的应用	/275
10.3	乙烯基酯树脂在盐酸、硝酸、磷酸、氢氟酸工业中的应用	/280
10.4	乙烯基酯树脂在醋酸、脂肪酸工业中的应用	/283
10.5	乙烯基酯树脂在氢氧化钠、烧碱工业中的应用	/284
10.6	乙烯基酯树脂在采输储油、石油炼制、天然气、煤炭工业中的应用	/285
10.7	乙烯基酯树脂在氯、氯碱和电石工业中的应用	/288
10.8	乙烯基酯树脂在合成氨、尿素工业中的应用	/294
10.9	乙烯基酯树脂在纯碱、盐溶液、海水淡化工业中的应用	/297
10.10	乙烯基酯树脂在钛白粉工业中的应用	/299
10.11	乙烯基酯树脂在造纸工业中的应用	/304
10.12	乙烯基酯树脂在钢铁工业中的应用	/306
10.13	乙烯基酯树脂在湿法冶金工业中的应用	/308
10.14	乙烯基酯树脂在金属表面处理工业中的应用	/315
10.15	乙烯基酯树脂在污(废)水处理工业中的应用	/315
10.16	乙烯基酯树脂在化纤工业中的应用	/317
10.17	乙烯基酯树脂在石灰石-石膏湿法烟气脱硫中的应用	/318
10.18	乙烯基酯树脂在脱硫烟囱防腐中的应用	/342
10.19	乙烯基酯树脂在钢铁厂烧结烟气脱硫中的应用	/362
10.20	乙烯基酯树脂在高纯水及食品工业中的应用	/365

10.21	乙烯基酯树脂在其他领域中的应用	/365
-------	-----------------	------

第 11 章 乙烯基酯树脂耐化性判断

11.1	树脂重防腐标准及耐蚀判断	/367
11.2	如何使用耐化性数据表	/369
11.3	乙烯基酯树脂耐化性数据表	/375

参考文献

篇尾记

支持信息

第1章 概述

1.1 定义

乙烯基酯树脂(vinyl ester resin), 英文缩写为 VER, 又名环氧丙烯酸酯树脂, 国内俗称乙烯基树脂。乙烯基酯是由环氧树脂和一元不饱和羧酸通过开环加成反应制得, 再溶于不饱和聚合性单体中就得到了乙烯基酯树脂。

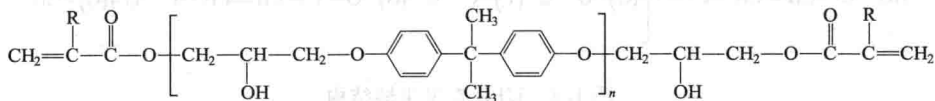


图 1.1 典型标准双酚 A 型环氧乙烯基酯分子式结构

从图 1.1 标准双酚 A 型环氧乙烯基酯树脂中乙烯基酯部分主链分子结构示意图, 可以发现如下特点。

① 参与自由基固化的 C=C 键位于分子链端部, 比位于中间更加活泼, 可在有机过氧化物引发下, 通过相邻分子链间进行自聚交联固化, 也可与苯乙烯等单体共聚交联固化。

② 侧甲基—CH₃ 键可以屏蔽酯键, 提高酯键的耐化学性能和耐水解稳定性。

③ 乙烯基酯主链中酯键比不饱和聚酯主链中酯键少 35%~50%, 极大提高了乙烯基酯树脂固化物在酸、碱溶液中的水解稳定性。

④ 侧链上的仲羟基与玻璃纤维或其他纤维表面的羟基相互作用, 可以改善对玻璃纤维或其他纤维的浸润性和黏结性, 从而提高复合材料的强度。

⑤ 环氧主链结构可以赋予乙烯基酯树脂制品良好的韧性和强度, 分子链中的醚键可以使树脂具有优异的耐冲击性和疲劳性。

乙烯基酯树脂是乙烯基酯和不饱和聚合性单体的混合物, 主要含有乙烯基酯、不饱和聚合性单体、未反应完的酸、催化剂、阻聚剂以及由原料带入的杂质。国内部分厂家也有使用饱和二元酸(如己二酸)提高酯部分分子量和柔韧性, 以达到提高苯乙烯含量、降低成本、提高固化物韧性的目的, 这样的树脂成分中还含有部分饱和和聚酯。

乙烯基酯树脂通常分为双酚 A 型环氧乙烯基酯树脂、酚醛环氧型乙烯基酯树脂、溴化

阻燃型乙烯基酯树脂等。但这种分类方法并非唯一的，国内有些厂家也把乙烯基酯树脂分为丙烯酸型乙烯基酯树脂、氨基甲酸酯型乙烯基酯树脂、甲基丙烯酸型乙烯基酯树脂、酚醛型乙烯基酯树脂等。在此，笔者还是按照国内外比较容易被接受的分类方法进行分类。

① 双酚 A 型环氧乙烯基酯树脂，由双酚 A 型环氧树脂和甲基丙烯酸反应而得，如市面上的 Derakane 411 系列、RIPOXY R-800 系列以及这类型树脂的衍生牌号。

② 酚醛型乙烯基酯树脂，由线型酚醛型环氧树脂和甲基丙烯酸反应而得，如市面上的 Derakane 470 系列、RIPOXY H-600 系列以及这类型树脂的衍生牌号。

③ 溴化阻燃型乙烯基酯树脂，由溴化环氧和甲基丙烯酸反应而得，如市面上的 RIPOXY S-500 系列、Derakane 510 系列以及这类型树脂的衍生牌号。

④ 功能化改性类型乙烯基酯树脂，是以①、②、③树脂为基础，在环氧化合物、有机羧酸、聚合性单体、催化剂、阻聚剂、其他功能化助剂、固含量、反应配方、反应工艺等方面做了改动，满足一系列特殊工艺和性能要求的改性乙烯基酯树脂。这类树脂多而杂，典型的有富马酸改性的双酚 A 型乙烯基酯树脂、聚氨酯弹性体改性型乙烯基酯树脂等，这将在本书“3.1 化学改性”中详细介绍。

由于乙烯基酯树脂和普通的不饱和聚酯树脂一样，都属于自由基固化不饱和类树脂，因此也有人将乙烯基酯树脂划分到不饱和聚酯树脂(UPR)范畴，只是它是一种特殊的不饱和聚酯树脂。尽管 UPR 和 VER 使用方法有些类似，但它们的合成原理、生产工艺、终端应用方向等则有天壤之别。

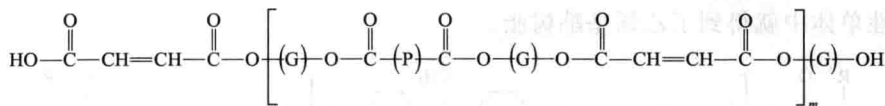


图 1.2 UPR 常见主链结构

(G: 二元醇或多元醇的残基; P: 二元酸或酸酐的残基)

图 1.2 是不饱和聚酯树脂主链分子式典型结构示意图。与图 1.1 比较，可以看出来，乙烯基酯树脂与不饱和聚酯树脂主链结构最大的区别如下所述。

① 分子链封端不一样。乙烯基酯树脂的封端键是 $\text{C}=\text{C}$ 不饱和双键，而不饱和聚酯树脂的封端键则不是；双键的位置非常明了，乙烯基酯树脂在两端，不饱和聚酯树脂在中间。这些不同都造成了树脂的交联密度、树脂活性、存放期等一系列的不同。

② 极性键不一样。乙烯基酯树脂的极性键主要为侧链上的羟基键 $-\text{OH}$ ，此外还有醚键和酯键，而不饱和聚酯树脂的极性键主要为羧基键 $-\text{COOH}$ ，此外还有酯键。极性键的不同导致树脂可溶解的苯乙烯单体的数量不同，导致树脂和基材、纤维、填料的黏结性能不同。

③ 酯键含量不一样。一个乙烯基酯树脂主链分子式仅在两端含有两个酯键，而不饱和聚酯树脂几乎每一个羧基键都会导入一个酯键，酯键含量大大高于乙烯基酯树脂，加之不饱和聚酯树脂中苯乙烯含量一般低于双酚 A 型乙烯基酯树脂中苯乙烯含量，导致最终混合物树脂体系中的酯键相对含量比乙烯基酯树脂更大，这点不同，导致乙烯基酯树脂固化物的耐水解性能和耐碱性明显优于不饱和聚酯树脂。

④ 刚性链段，尤其是苯环的相对含量不同。乙烯基酯树脂由于是环氧骨架，每一个分子都会导入由环氧骨架引入的苯环分子，而不饱和聚酯树脂仅仅由苯酐导入一个苯环分子。

这点不同, 导致最终树脂强度和耐热都有所区别。

⑤ 酯键的受保护程度不同。乙烯基酯树脂两端的酯键, 受到 —C=C— 双键和 R 基团的保护, 不易受攻击, 而不饱和聚酯树脂分子链中的酯键没有额外特别大空位阻的基团保护, 因此更容易被攻击。这也是两种树脂固化物耐水解、耐酸碱性能不一样的一大因素。

乙烯基酯树脂和环氧树脂、不饱和聚酯树脂的对比可由表 1.1 大致体现出来。

表 1.1 乙烯基酯树脂和环氧树脂、不饱和聚酯树脂的比较

项目	环氧树脂(常温固化)	乙烯基酯树脂	不饱和聚酯树脂
施工性	差	优	优
硬度	低~高	低~高	低~高
冲击强度(韧性)	优	良~优	差
电气性能	优	优	优
热变形温度/℃	约 100	约 165	约 150
耐药性 酸	差	优	一般
碱	一般	良~优	差
酸碱交替	差	优	差
有机溶剂	一般	良~优	一般
氧化性介质	差	良~优	一般~良
耐候性	一般	一般~良	一般~良
固化体积收缩率/%	3~5	6~10	7~11
成型方法可选择性	窄	宽	宽

乙烯基酯树脂的突出优势是综合耐腐蚀性能优异, 几乎成为了“重防腐热固性树脂”的代名词。

1.2 历史与背景

(1) 国外历史 美国陶氏化学公司(DOW Chemical)和日本昭和和高分子株式会社(SHOWA Highpolymer)于 1963~1964 年, 几乎同时发布了乙烯基酯树脂专利, 1966~1967 年, 美国壳牌化学公司(SHELL Chemical)也发布了乙烯基酯树脂专利。时至如今, DOW Chemical 已经将其 Derakane 系列乙烯基酯树脂的事业部门整体出售给美国亚什兰公司(ASHLAND)了, SHELL Chemical 也已经完全退出乙烯基酯树脂市场, SHOWA highpolymer 也已经整体被日本昭和电工株式会社(SHOWA DENKO)收购。

“乙烯基酯树脂”的化学名称, 最早由“理研合成树脂研究所”(SHOWA Highpolymer 前身)第一任所长于 1965 年提出。在 DOW Chemical、SHOWA Highpolymer 之后, 介入这个市场的国外企业还有美国亚什兰公司(ASHLAND)、美国 AOC 公司、美国厨房合成与聚合物公司(CCP)、美国 INTERPLASTICS 公司、挪威雷可德公司(REICHHOLD)、德国巴斯夫公司(BASF)、荷兰帝斯曼公司(DSM)、大日本油墨公司(DIC)、日本富士化工公司(FUJI Chemical)、日本优必佳树脂公司(UPICA)、韩国爱敬化学公司(AKC)、土耳其的 PROSIM KIMYA 公司等。其中, 仅 ASHLAND、SHOWA Highpolymer、DSM 在中国设立了工厂, 但这些外企在中国工厂仅生产一些基础牌号的乙烯基酯树脂。

国外乙烯基酯树脂的应用开发大致历程如下。1963~1970年, DOW Chemical 和 SHOWA Highpolymer 的乙烯基酯树脂中试、小型工业化、耐蚀评价等大量实验室铺垫工作开始。1970年开始, DOW Chemical 和 SHOWA Highpolymer 开始乙烯基酯树脂中试、大反应釜生产, 各领域应用开拓起步。1980~2000年, 欧美和日本乙烯基酯树脂市场进入“井喷期”。2000年以后, 欧美和日本乙烯基酯树脂市场进入“平稳增长期”。2008年金融危机之后, 欧美和日本乙烯基酯树脂市场进入“缓慢增长期”。

(2) 国内历史 1988~1996年, 华东理工大学化学工程学院周润培教授在实验室开始仿照国外乙烯基酯树脂专利(此时国外企业最初的乙烯基酯树脂专利已经过了专利保护期), 模仿开发乙烯基酯树脂, 这为日后华东理工大学华昌聚合物有限公司在国内开展乙烯基酯树脂的研发和市场开拓奠定了坚实的基础。

1998年, 华东理工大学校办企业转制更名为华东理工大学华昌聚合物有限公司(本书简称华昌公司), 周教授的实验室专利、中试产品也走上了商品化的道路。经过20多年的努力, 华昌公司的乙烯基酯树脂产品从最初 MFE-2 的单一牌号, 发展到如今三四十个牌号及深加工系列乙烯基酯树脂产品, 华昌公司已成为国内乙烯基酯树脂重要的供应商之一。华昌公司既有校办企业性质, 同时又兼具上海市政府企业的背景, 在科研投入、政策法规等方面都得到了地方政府的大力支持, 加之有华东理工大学研究生院强大的技术研发后台支持, 华昌公司近些年的发展上了一个新台阶。

1990年, 新华树脂厂也开始了乙烯基酯树脂的实验室工作。1992年, 我国台湾省的蔡朝阳先生创立上纬公司(Swancor), 开始了乙烯基酯树脂的研发和生产销售工作。1995年, 无锡树脂厂的杜葆光老前辈也做了一些乙烯基酯树脂的基础性工作。2001~2003年, SHOWA Highpolymer、Swancor、DSM 陆续在上海和南京建厂。

2000年开始, 国内乙烯基酯树脂的应用市场开始起步, 2000年的消费量为300t左右。尤其是2004年之后, 乙烯基酯树脂在传统耐腐蚀领域的消费量出现井喷式的增长, 保持年均20%以上的增长率。在非传统防腐领域, 如高性能复合材料、胶黏剂、涂料、卫浴、体育器材、电气材料等方面, 乙烯基酯树脂也得到了大量的应用。下游客户和业主, 对乙烯基酯树脂的了解也从2000年左右时完全不懂, 到现如今隐隐约约懂一点, 知道什么是乙烯基酯树脂了, 但对深层次的不同类型乙烯基酯树脂的优缺点、如何选择哪个类型的乙烯基酯树脂、使用注意事项等的认识, 还是比较模糊的。

2000~2008年, 出现了一大批乙烯基酯树脂中小型企业, 上海富晨化工有限公司就是其中之一。

2008年下半年是一个转折点, 金融危机影响了中国大地上绝大部分行业, 不饱和聚酯树脂、涂料等在国内竞争达到白热化的行业更不例外, 危机之后, 他们越来越体会到提升自己产品附加值的紧迫感, 于是一大批原来以不饱和聚酯树脂、涂料为主业的公司, 甚至包括一些年营业额接近20亿元人民币的民营企业也开始介入乙烯基酯树脂市场。

常州华科聚合物股份有限公司的乙烯基酯树脂生产始于2006年, 借鉴主流外企的技术路线及高校前瞻性研究成果, 它不同于目前国内绝大多数厂家的富马酸技术体系, 而是和 ASHLAND、DSM、SHOWA Highpolymer 类似的技术方案, 采用分段工艺控制、复配催化体系、复配阻聚体系生产乙烯基酯树脂。目前常州华科聚合物股份有限公司可以根据客户提出的耐热、耐酸、耐碱、韧性、强度、放热、凝胶时间等要求, 为客户量身定做乙烯基酯树脂。

常州华科聚合物股份有限公司具备几乎所有1~5L玻璃瓶实验室小试、10~30L不锈钢釜实验室模拟DCS中试、2000~5000L的车间全DCS控制大生产、微观分析、宏观分析、加速耐腐蚀老化等分析、实验、生产的条件,能提供所有常规系列乙烯基酯树脂和特殊功能化的乙烯基酯树脂以及它们的深加工产品。在市场上,常州华科聚合物股份有限公司已经成为国内覆盖面较广、介入市场较深,继ASHLAND、SHOWA Highpolymer、Swancor、华昌公司之后的又一个主流乙烯基酯树脂供应商。

(3) 耐腐蚀研究与开发应用历程 1963~1964年,乙烯基酯树脂专利发布,双酚A型乙烯基酯树脂诞生。

1965~1970年,乙烯基酯树脂的开发及应用研究热点集中在:酚醛环氧型乙烯基酯树脂的研究开发,溴化阻燃乙烯基酯树脂的研究开发,乙烯基酯树脂玻璃鳞片胶泥(Vinyl Ester Resin-Flake Compound,简称VER-FC)的研究开发及在火力发电厂烟气脱硫装置中的应用,混凝土和金属基材黏结剂领域的应用,浴缸浴槽领域的应用,造纸、化肥、化纤等化学工业领域的管、罐、塔、槽等领域的应用。

1970~1980年,乙烯基酯树脂的开发及应用研究热点集中在:乙烯基酯树脂耐腐蚀试验方法和评价方法,乙烯基酯树脂静态耐腐蚀实验室数据积累,耐腐蚀玻璃钢内衬现场施工在冶炼厂、钢铁厂、造纸厂、硫酸工业等领域的应用,耐腐蚀玻璃钢设备在无机酸及盐的贮存及输送环节的应用,耐腐蚀玻璃钢设备在金属酸洗槽领域的应用,乙烯基酯树脂重防腐玻璃鳞片胶泥涂料在烟气脱硫工业等领域的应用。

1981~1990年,乙烯基酯树脂的开发及应用研究热点集中在:乙烯基酯树脂在污水处理行业的应用,乙烯基酯树脂在重防腐地坪领域的应用,乙烯基酯树脂重防腐玻璃鳞片胶泥涂料在石油贮罐内壁重防腐涂装中的应用,乙烯基酯树脂在海洋离岸工业中的应用。

1990年以后,乙烯基酯树脂在非防腐领域,尤其是乙烯基酯树脂的高性能复合材料在游艇、造船、铁路、航空等诸多领域得到了大量研究和推广。此外乙烯基酯树脂在结构胶黏剂、涂料、整体聚合物混凝土电解槽等领域在2000年后也得到了大量的研究和推广。

(4) 光固化和共聚乙烯基酯树脂开发应用历程 严格意义上,光固化乙烯基酯树脂不应该划分到乙烯基酯树脂中来,更应该划分到丙烯酸酯自由基固化低聚物(Oligomer)中去,尤其是多官能度丙烯酸酯以及聚氨酯丙烯酸酯等产品范畴中去。

1963~1965年,紫外线(UV)固化乙烯基酯树脂专利由美国杜邦公司(DuPont)和大日本油墨公司(DIC)发布。1971年,空干型UV光固化乙烯基酯树脂专利发布,并于1979年实现工业化。1979年,PCB板领域、印刷油墨领域的UV光固化乙烯基酯树脂应用起步。1985年,碱显像型UV光固化乙烯基酯树脂应用起步。1990年以后,欧洲美国、日本的UV光固化乙烯基酯树脂市场进入快速增长期,2000年以后进入高峰期,此后逐年平稳增长。

国内低端UV光固化乙烯基酯树脂市场起步于1995年。2002年后国内中高端UV光固化乙烯基酯树脂才有所起色。2005年之后国内中高端UV光固化乙烯基酯树脂市场进入快速增长期,并以每年10%以上的速度增长。

至今,全球绝大多数中高端UV光固化乙烯基酯树脂的生产厂商在我国都有业务,如美国沙多玛公司、美国氰特公司、日本化药公司、日本DIC公司、日本昭和高分子公司等。

UV光固化乙烯基酯树脂的终端应用领域非常广。在油墨、印刷、覆铜板等应用领域,日本树脂厂家在推广工作上做得更细化,这与日本太阳油墨公司有一定关系。UV光固化聚

氨基丙烯酸酯树脂、UV 光固化多官能度丙烯酸酯树脂等特殊的乙烯基酯树脂产品在纸张、塑料、涂料、染料、胶黏剂等其他领域的应用,则是沙多玛、氰特等欧美厂家做得更细化。

1.3 特点

乙烯基酯树脂的主要优点可以概括如下。

① 超级耐腐蚀 乙烯基酯树脂全部成分参与交联固化,没有小分子物质析出,交联密度高,固化物致密坚实;酯键含量低,既耐酸,又耐碱,且对氧化性介质及有机溶剂有一定的抵抗作用;其超级耐腐蚀性能的优势在防腐蚀多个领域得到了验证。

② 良好的力学性能 乙烯基酯树脂固化后具有良好的机械力学性能,纯树脂浇铸体弯曲强度达 120MPa 以上,拉伸强度达 80MPa,拉伸断裂延伸率可达 4%~8%(特殊增韧乙烯基酯树脂的延伸率可达 8%~20%)。在经过纤维或其他增强材料增强之后,其力学性能更佳,既可作为耐腐蚀衬里层或胶泥材料使用,也可作为整体结构件使用。

③ 良好的施工工艺性能 黏度较低、可室温固化、凝胶时间可控范围大、与基材附着力强、纤维浸渍性好等特点都赋予了乙烯基酯树脂良好的施工工艺性。

④ 分子结构可设计性 通过改变乙烯基酯部分的环氧化合物和酸的分子结构,改变不饱和聚合性单体种类和含量,完全可以有针对性地设计乙烯基酯树脂的分子结构而实现不同的交联密度、韧性、强度等要求。

⑤ 品种门类齐全、应用领域广泛 乙烯基酯树脂依据分子结构不同、性能不同、应用场合不同等分为多种牌号和类型,如丙烯酸型乙烯基酯树脂、甲基丙烯酸型乙烯基酯树脂、酚醛型乙烯基酯树脂、溴化阻燃型乙烯基酯树脂、高交联密度型乙烯基酯树脂、聚氨酯改性型乙烯基酯树脂、橡胶改性乙烯基酯树脂、部分酯化乙烯基酯树脂、可增稠双酚 A 型乙烯基酯树脂、可增稠酚醛型乙烯基酯树脂、可增稠增韧乙烯基酯树脂、底漆型乙烯基酯树脂、船用乙烯基酯树脂、食品级乙烯基酯树脂、低收缩乙烯基酯树脂、低苯乙烯挥发型乙烯基酯树脂、邻甲酚醛型环氧丙烯酸酯树脂、二(四、六)官能度聚氨酯丙烯酸酯树脂、快速拉挤成型高耐热弯曲用乙烯基酯树脂、低臭气(苯乙烯挥发)地坪用乙烯基酯树脂、氯桥酸改性阻燃高耐蚀耐热乙烯基酯树脂等。乙烯基酯树脂在防腐方面的应用表现形式也涵盖所有的涂装和树脂防腐形式——涂层、胶泥、砂浆、聚合物混凝土、玻璃钢衬里、玻璃钢、砖板衬里等;在非传统防腐领域,如阻燃材料、光缆加强芯、头盔、钓鱼竿、体育器材、锚固件、高铁、游艇、铁路轨道垫片、电气绝缘材料等领域,也得到了广泛的应用。

乙烯基酯树脂的主要不足可以概括如下。

① 自由基固化,收缩不可避免,尽管较不饱和聚酯树脂要小一些,但常规非低收缩增韧改性的通用乙烯基酯树脂的体积收缩率还是达到 7%~10%。

② 尽管乙烯基酯树脂侧链有强极性的羟基,与基材的黏结力远大于不饱和聚酯树脂、酚醛树脂、呋喃树脂等热固性树脂与基材的黏结力,但与环氧树脂与基材的黏结力比较,乙烯基酯树脂与基材的黏结还是较小。内衬工程作业时,广义基材处理的要求比环氧树脂内衬工程要更严格,对基材的含水量要求也较高。“广义基材处理”的具体要求,请参见本书“9.3.2 广义基材处理”的介绍。

③ 乙烯基酯树脂固化产物“刚性有余,韧性不足”。

④ 乙烯基酯树脂固化产物的耐特高温不足。满足耐蚀性前提下,长期使用温度目前基

本上还只能做到 150~180℃，瞬间耐温可达 200~250℃，并且乙烯基酯树脂在高温下的强度保持率并不理想，150℃以上高温下的耐蚀性能更是大打折扣。

⑤ 乙烯基酯树脂材料和绝大多数有机材料一样，也解决不了耐温度骤变和耐应力变化，即使和鳞片或其他无机材料复合，其线性膨胀系数也还是和混凝土材料、金属材料存在一定的差距，这些差距往往是最终防腐层脱落的重要原因之一。

乙烯基酯树脂与其他常用的热固性树脂的简要对比参见表 1.2 的介绍。

表 1.2 乙烯基酯树脂与其他常用热固性树脂的比较

树脂	工艺性及特点	备注
环氧树脂	黏度大、收缩低、黏结好、常温固化耐低温、耐酸差、耐碱一般、耐溶剂和氧化性介质差	施工性差
二甲苯型不饱和聚酯树脂	黏度低、收缩大、耐热性一般、耐碱性差、黏结差	应用广、施工方便、颜色差
双酚 A 型不饱和聚酯树脂	黏度低、耐热一般、收缩大、耐碱性差、黏结差	施工方便、成型快
乙烯基酯树脂	黏度低、黏结好、收缩较小、韧性好、强度高、浸润性好、操作便捷、耐高温	应用范围广、施工方便、成型快
呋喃树脂	耐低浓度酸碱及酸碱交替，但不耐强化性介质；耐温达 150℃；通过环氧改性可提高其黏结性能和韧性，但固化反应剧烈	酸性固化剂，需要和环氧树脂配合使用；一次性成膜不可太厚；后期需要加温后固化处理；与基材的黏结强度低；固化物太脆
酚醛树脂	耐酸、不耐碱、不耐强化性介质；常温固化产物耐温 120℃ 以上；黏结性差、工艺性差	同呋喃树脂相似，后期固化需要采取加温养护为佳，黏结强度低，固化物性脆；树脂储存期短；固化时有小分子水析出导致致密度不足抗渗性下降

1.4 应用领域

乙烯基酯树脂具有良好耐温耐蚀性能，经过纤维增强之后，力学性能可靠，可作为结构材料使用。表 1.3 是乙烯基酯树脂在不同行业的典型应用举例一览。

表 1.3 乙烯基酯树脂应用举例一览

项目	应 用
化学工业	防腐设施、贮罐、桶槽、管道、塔器、烟囱、FRP 盖、化肥造粒塔、烟罩、储罐衬里、格栅及型材、地坪地面工程、砖板衬里、造粒塔、酸洗槽、高位槽、循环槽、中继槽、醛化槽、污水池、中和槽、筋材及锚固件
冶金行业	电解槽、酸洗槽、脱硫烟道、静电除尘器、吸收塔、高位槽、循环槽、中继槽、贮罐、管道系统、风机、清洗槽、池槽内衬、电解槽及衬里、酸回收器
化纤造纸	醛化液系统、污水池、中和槽、漂白塔及内衬、废水池、池槽内衬、纸浆洗涤槽
食品制药	纯水设备、水处理装置、食品罐槽、地坪、反应设备、中和槽、池槽内衬
环保行业	生活/化学污水处理 FRP 设备、海水淡化管道、FPR 耐蚀静电除雾器、化工管道、污水管、洗涤器、FRP 风机、FRP 风管、FRP 通风罩、脱硫烟道、静电除尘器、吸收塔、化粪池
电力能源	烟气脱硫装置、烟囱、风电设备、废水管、变压器、绝缘部件、纯水装置、废水池、酸碱库、风电叶片、烟囱内衬

续表

项目	应 用
石油化工	汽油罐、抽油杆、地下油罐
建筑业	活动房屋、装饰制品、人造石、卫生洁具、水处理设备、化粪池、阴井盖、混凝土 FRP 加强筋、建筑物补强
交通运输	地铁部件、薄片弹簧、车轮、挡板、方向盘、车身、跑车外壳、整体卫生间、内饰板、座椅、游艇、划艇、大型渔船、桥梁鳞片防护、FRP 桥梁、机场道面、玻璃钢槽车
电子仪表	印刷线路板、绝缘子、电机部件、集成电路板、耐氢氟酸系统、GMP 工房、防静电地坪
运动休闲	鱼竿、高尔夫球杆、网球拍、冲浪板、帆船、球棒、撑竿、滑雪器材、射箭器材、跳水板、头盔、泳池设备、音响乐器、滑道、自行车、温泉设备
航空航天	雷达罩、飞机部件、导弹、航天器、卫星部件、超低温设备、火箭发射装置、整流罩
医疗设备	X 射线设备、CT 部件、轮椅、病床、氧气瓶
其他	发射筒、防弹背心、发动机壳体、超低温容器、理化板、通信设备、模具、母线槽、高压绝缘封止材、光缆加强芯

1.5 新终端应用发展趋势

乙烯基酯树脂除了传统的防腐蚀领域得到了大量推广和应用之外，近年来，随着乙烯基酯树脂的特殊功能化的创新与发展，在下游众多领域得到了一些新的应用，笔者以自己的经验总结如下。

① 乙烯基酯树脂玻璃鳞片胶泥在非热电厂烟气脱硫领域得到了很好的推广和应用，尤其是玻璃钢/胶泥复合衬里在化工行业池槽衬里领域得到了越来越多的推广和应用。

② 乙烯基酯树脂类涂料，包含鳞片涂料和非鳞片涂料，已经得到了大量推广和应用。

③ 高氧指数与低烟密度兼顾的乙烯基酯树脂在耐蚀阻燃兼顾的 FRP 领域得到了推广和应用。

④ 乙烯基酯树脂在低温、高湿环境下的固化，已经得到较好的解决，大大改善了乙烯基酯树脂应用“非常娇气”的不足，拓宽了相关领域的应用范围。

⑤ “零”收缩、高韧性的乙烯基酯树脂在 FRP 头盔、钓鱼竿等领域得到了广泛的推广和应用。

⑥ 高强度、高延伸率兼顾的乙烯基酯树脂在一些特殊要求的 FRP 结构件领域得到了广泛的推广和应用。

⑦ 耐超高温(气相 200℃ 以上)、耐超低温(-40℃)的特殊功能化乙烯基酯树脂得到了推广和应用。

⑧ 乙烯基酯树脂在耐湿热环境得到一些推广和应用。

⑨ 碳纤维黏结性能优异的高极性乙烯基酯树脂已经开始投入市场。