

乙烯基酯树脂的发展与创新

——上海富晨
王天堂



历史发展概要

- 1960S‘ 壳牌公司推出**Epocrgl**
- 1966----**DOW**公司 (**Derakane**)
- **ASHLAND**-----**HETRON**品牌
- **DSM**公司-----**Atlac**品牌
- 日本昭和----**Ripoxy**品牌
- **AOC**、**Interplastics** 等
- 国内有富晨、 **SWANCOR**等



产品定义

- **Epoxy Vinyl Ester Resin (VER)**
- 改性环氧树脂 (**modified epoxy resin**)
- 环氧+甲基丙烯酸
- **+EP**的耐热特性、力学性能、耐化学性
- **+UPR**的工艺性 (速固化性、易操作性)
- 主要应用
 - 防腐蚀工程 (国内外目前耐蚀材料首选)
 - 高性能复合材料



国内现状

- **6500T in 2003(占 UPR约 1 %比例)**
- 应用拓广及产品认知不足
- 基本上采用富马酸改性方法
 - 中国特有的合成方法（改性手段）
 - 耐腐蚀性尤其耐碱性较差
 - 相对较差的力学特性（延伸率等）
 - 树脂的工艺性、浸润性有待于提高
 - 低价格恶性竞争(**UPR**掺加/假等)



低收缩型VER

- **UPR(VER等) ---7-10%体收缩**
- 常规方法----**LPA**（不理想）
- 新方案----树脂合成及分子设计
- 独特的性能及广泛的应用
 - 模具
 - 精确制作（如医疗平台等）
 - 大面积制作（**FRP**板材等）
 - 聚合物混凝土（**polymer concrete**）
 - 防腐蚀工程应用（地坪、**FRP**内衬等）
- 国内有 **881**等成功开发及应用



树脂线收缩率测试结果

固化条件	固化线收缩率	
	超低收缩树脂	对比树脂
常温固化	0.015%	2.8%
常温固化后，80℃2Hr后固化处理	0.16%	3.6%

树脂体收缩率测试结果（美国方面提供）

固化条件	固化体收缩率	
	超低收缩树脂	对比树脂
CHP固化体系	—	7.18%
MEKP固化体系	1.73%	8.10%



耐冲击VER

- 仲羟基→浸润性、粘结性→力学强度 ↑
- 两端点分子交联点
 - 较好的分子伸展性
 - 吸收力学冲击
 - 耐微裂或开裂
- 富马酸改性**VER**→较差耐力学冲击
 - 固化交联密度高
 - 交联点间分子链段较短
 - 外观表现为脆性
- 应用
 - 耐冲击FRP（头盔、雪橇、火车头等）



提高耐力学冲击方法

- A：分子合成：引进较多的醚键
 - 冲击强度 $\geq 24\text{KJ}/\text{M}^2$ (常规 $14\text{KJ}/\text{M}^2$)
- B：橡胶改性
 - 冲击强度 $\geq 25\text{KJ}/\text{M}^2$
 - 端羰基丁腈橡胶 (**CTBN**) 增韧
 - 丁腈橡胶 (**BNR**) 增韧
 - 延伸率 $\geq 12\%$



增稠用VER

- **BMC/SMC**用
- 更好的抗蠕变性和抗疲劳性
- 广泛应用：
 - 模压**FRP**制品等
 - 汽车**FRP**部件等
 - 绝缘行业应用
 - 其它（阀门等）



增稠用VER技术要求

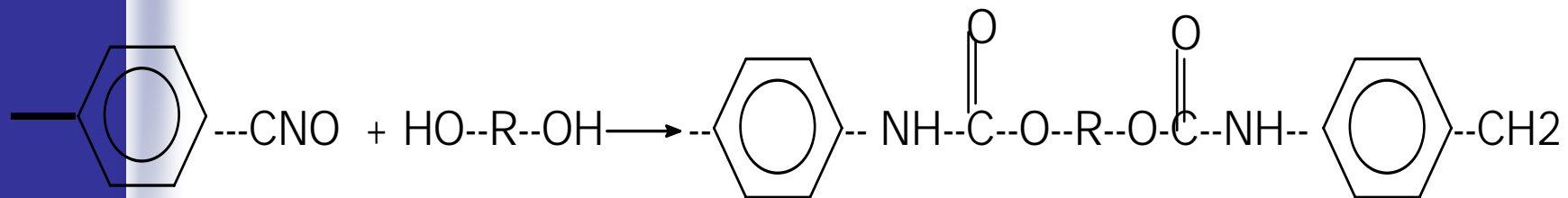
- 与填料等良好的浸润性
- 较低的初始粘度和快速增稠特性
- 良好的力学特性（韧性、耐疲劳特性）
- 较长的存放周期
- 较低的放热峰
- 较低的苯乙烯挥发



增稠用VER的方案

- **A:** 引入酸性基团（如羧酸等）
 - 增稠时间较长
 - 对含水量较敏感
- **B:** 聚异氰酸盐+多元醇→网状结构
 - 快速稠化
 - 适应低压成型，粘度控制稳定
 - 存放周期长
 - 湿度要求低
 - 层间结合强度较高
 - 可用过量的醇的低酸值树脂作增稠剂

B方案的技术说明





耐高温型VER

- 常规的NOVOLAC型VER
 - 进口：HDT=132-137℃
 - 国产：HDT=125℃左右
- 高交联密度型（HDT \geq 150℃）
 - FRP的HDT \geq 250℃
 - 适用于200℃ 气相腐蚀
 - 2-3min内的300℃温度冲击
 - FGD等高温应用
 - 耐强溶剂性、强氧化性介质等

连续高温下的898树脂玻璃钢弯曲强度保留率

温度	弯曲强度保留率			
	7天	90天	180天	365天
200℃	103%	83%	72%	63%
175℃	100%	101%	87%	76%
150℃	102%	97%	95%	86%

数据表示经连续高温放置后的弯曲强度保留率，以25℃下的弯曲强度为100%。

898树脂玻璃钢的高温力学性能

特性	单位	测试温度 (°C)	树脂积层板	保留率 (%)
抗拉强度	Mpa	25	127.5	100
		65	127.6	100
		100	127.5	97.5
		120	124.0	97.2
		150	118.1	92.6
		175	86.1	67.5
抗拉模量	Gpa	25	12.1	100
		65	12.3	102
		100	12.1	100
		120	12.1	100
		150	7.5	62.0
		175	5.6	46.3
弯曲强度	Mpa	25	165.4	100
		65	168.8	102
		100	166.1	101
		120	165.4	100
		150	144.7	87.5
		175	55.2	33.4
弯曲模量	Gpa	25	8.8	100
		65	8.3	94.5
		100	8.1	92.1
		120	7.5	85.2
		150	5.9	67.1
		175	3.7	42.1



光敏VER

- 双键在分子链两端→活性较高
- 适当环氧+MA+光引发剂
- 引发剂：苯醌、苯偶姻醚等
- 广泛应用：
 - 光敏涂料（地板蜡等）
 - **PCB**上的光致抗蚀膜
 - 高速拉挤（**10m/min**）
 - 牙齿修补等
 - 锚固补强等



气干性VER

- 自由基固化的**UPR**普遍现象（氧阻聚）
- 方案：
 - +蜡类物质（但应用有限,有局限性）
 - 引入烯丙基醚 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$
 - +环状脂肪不饱和多盐基酸及衍生物
 - +二环戊二烯衍生物
 - +干性油
- 应用：
 - 气干性胶衣
 - 封面涂层



低苯乙烯挥发VER (LSE)

- +石蜡等挥发抑制剂
- +附着促进剂
 - 丙烯酸、带2羟基（含双键）疏水醚或酯
- 不饱和异戊二烯（间位）类醚或酯
- 蒸汽压高的取代单体（VT或甲基苯乙烯等）
- 分子设计
 - 较短分子主链→减少SM
 - 基团的引入→内部分子的作用以致LSE



纳米改性VER

- 21世纪最重要的材料之一
- 极好的纤维浸润性
- 弯曲强度 \uparrow 7%
- 收缩率 \downarrow 12.5%
- 应用广泛（如**BMC**等方面）



品种衍化

- 非防腐+高力学性能要求=?
- **Vinyl Polyester Resin**
- 国外Reichhold→VPE
- 上海Fuchem→VPR[®]
 - VER的力学+竞争性的成本
 - 优于UPR的耐蚀性能
 - 较好的耐疲劳和动态载荷
 - 良好的耐候性
 - 良好的工艺性和纤维浸润性



VPR的广泛应用

- 混凝土**FRP**加强筋
 - 取代**VER**树脂
 - 性能+成本的结合
- 船舶中的结构材料
- 耐压**FRP**制品
- 胶衣树脂
- 大型**FRP**中的结构材料（如大罐制作）
- 耐疲劳**FRP**拉挤型材（**FRP**单双杠）



乙烯基自流平涂料

- 工程的应用拓展
- 自流平涂料的工艺特点
- 乙烯基树脂的防腐蚀性能
- 广泛应用
 - 耐腐蚀的洁净场合（**PCB**等）
 - 温度交变耐蚀场合
 - 食品卫生要求的耐腐蚀场合



总结及展望

- 性能的改善与提高
 - 力学性能
 - 耐热性能
 - 耐蚀性能
 - 工艺性能
 - 环保特性
- 应用及工艺的拓广
 - 适合工艺性的改善等
 - 机械或非人工接触工艺的应用等



联系方式

- 上海富晨化工有限公司
- FUCHEM(Shanghai) Co.;
- TEL: 021-64759140 54484961
- 手机: 13701922392
- <http://www.fuchem.com>
- E-mail:fuchem@online.sh.cn