

## 环氧乙烯基酯树脂 市场及未来应用展望

—富晨不仅提供乙烯基树脂，更提供树脂的应用解决方案—  
FUCHEM serves you solutions beyond VER itself

## 关于乙烯基树脂

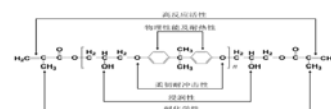
- Epoxy Vinyl Ester Resin (VER)
- 改性环氧树脂 (modified epoxy resin)
- 环氧+甲基丙烯酸
- +EP的耐热特性、力学性能、耐化学性
- +UPR的工艺性 (速固化性、易操作性)
- 环氧基体的主要种类：双酚A型、酚醛环氧型
- 主要应用
  - 防腐蚀工程 (国内外目前耐蚀材料首选)
  - 高性能复合材料

## 乙烯基树脂广泛应用可能

	FRP 装置	设备 防腐	土建 防腐	阻燃 应用	复合材 料制品	绝缘 应用
化学工业	○	○	○	X	X	X
冶炼行业	○	○	○	○	X	X
环保工业	○	○	○	X	X	X
交通运输	X	X	X	○	○	○
运动休闲	X	X	X	○	○	X
医疗设备	X	X	X	X	○	○
电力能源	○	○	○	○	○	○
电子工业	○	○	○	○	X	○
化纤造纸	○	○	○	X	X	X
其它行业	○	○	○	○	○	○

## 乙烯基树脂结构及特性

- 综合了环氧和UPR的优点；
- 活性高，能迅速固化；
- 酯键边的甲基可起保护作用，提高耐水解性；
- 树脂含酯键量少，比双酚A型UPR少35-50%；
- 提高的耐碱性；
- 改善的与玻璃纤维的湿润性与粘结性；
- 可吸收外力或热冲击，表现出耐微裂或开裂。



## 国内乙烯基树脂的技术情况

- 应用拓广及产品上认知不足
- 一些特殊要求上有待于提高
  - 工艺性、耐温性、环保性等
- 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)

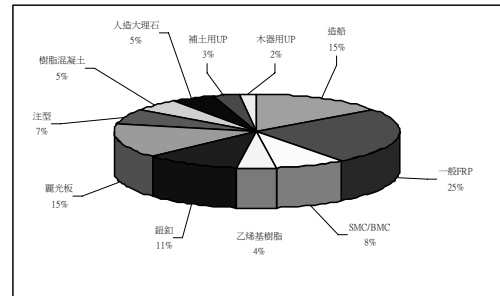
## 不同合成路线的VER的差别

- 标准型型VER:  $M-E-M$
- 富马酸改性型:  $M-E-F-E-M$   
(E—环氧、M—甲基丙烯酸、F—反式富马酸)
- 富马酸改性双酚A型VER (过渡品种):
  - 多一个双键交联点
  - 交联密度高、较脆的特点；
  - 高40-50%的酯键含量；
  - 耐碱性相对较差；
  - 收缩率大。

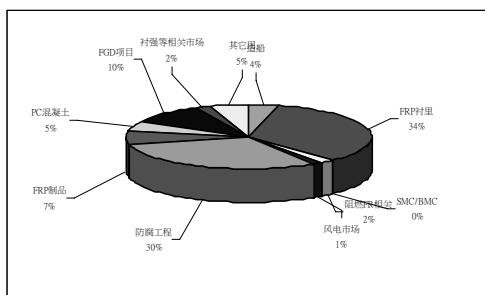
## 国内VER市场情况

- 2003年约6500T，约占1%树脂MS
- 2010年约20000T，约占1.3%树脂MS
- 2011年约35000T，约占2.0%树脂MS
- 平均年增长25%，UPR市场平均年增10%
- 总体上市场发展程度不足（产能：10万吨）
- 市场应用及工艺的不足
  - 基本上局限于防腐蚀应用
  - 适合工艺性的改善等
  - 机械或非人工接触工艺的应用等

## 台湾市场的市场参考



## 国内VER市场的MS参考



## 国内VER的市场供给情况

- 全国VER产量有95%的集中在江苏和上海
- 前五名厂家占80%（不分排名，超过3KT）
  - 上纬、华昌、富晨、亚什兰、DSM
- UPR厂家加入市场行列
  - 市场竞争性加大
  - 生产的规模、环保性
- 其它各地区也有小型厂家分布
  - 品种相对单一
  - 价格较低

## 国内VER市场供给原因分析

- 市场总体不大，容量有限
- 专业性和技术力量要求较高，
  - 尤其是售后市场（KNOW-HOW）更高
- 一些小型厂家集中在双酚A型VER
- 品牌建设及市场维护投入不大
- 会有更多的公司进入该市场

## 我们的观点1

- VER的市场发育程度不足25%
- 技术的发展会与EP和UPR产生竞争
- 低价或恶性的竞争不利于市场的发展
- 发展良好模式：
  - 创新+服务
  - 技术创新+市场创新
- 乙烯基树脂的发展更在于应用
  - 乙烯基树脂之道，在于应用解决方案
  - 更着眼于替代性市场

## 我们的观点2

- 非防腐市场大力发展到40%
- FRP内衬保持稳定，更大的机会是工程应用等
  - 取代EP等工程应用
- 2012年国内FRP衬里市场相对会低迷
- 一些厂家更多的认识VER的特性和应用可能
- VER的销售增长更多是新的行业应用和机会
- 环保生产要求的提高促进VER部分取代UPR

## 我们的观点3

- 有机会发展的市场：
  - 风电、工程、FRP制品、环氧取代等
- 在可预测的市场的机会可能

行业	容量
FGD市场 (包括烟气)	5000T
PC市场	4000T
风电	20000T
SMC	1000T

## VER在风电行业的解决方案

- 叶片模具制作（阴、阳）
  - 超低收缩VER（881）
- 真空导入树脂
  - 低放热峰VER（8202）
- 小叶片RTM用树脂
  - 小机组及独立机组
  - 854RTM
- 粘接修补
  - 特种VER粘接剂（8811AT）
  - 1.2MW多年的成功应用案例
- 设备基础的树脂混凝土补强



## 真空导入型VER的优势

- 经济性（20-25%的可能）
- 良好工艺性
  - 成熟工艺
  - 无需后固化（提高25%的模具效率）
- 良好的力学性能（抗疲劳、刚度等）
- 低温下更好的机械特性
- 叶片越大，VER应用的适用性更大

VER低温性能变化趋势

性能	变化
拉伸强度	增大
压缩强度	增大
弯曲强度	增大
弹性模量	增大
伸长率	下降
收缩率	增大

## 真空导入型VER的要求

- 低粘度：25℃时，在100-200 mPas;
- 长凝胶时间：60-180 min;
- 低放热峰：25℃时，固化放热峰可控制在70-120℃之间;
- 好的拉伸、弯曲强度;
- 热变形温度在100-110℃之间;
- 较低固含量：固体含量基本在60%左右;
- 8202
  - 具有低收缩和低苯乙烯含量的特点，非通过加入大量的苯乙烯来降低树脂粘度

## 真空导入型VER的性能

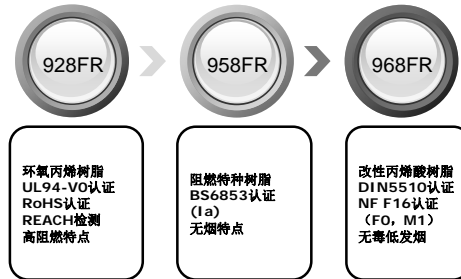
项目	EPOXY	VER
拉伸强度, Mpa	65-75	80
拉伸模量, Mpa	2.8-3.2	3.4
断裂伸长率, %	6.0-10.0	4.5-5.5
弯曲强度, Mpa	110-120	140
弯曲模量Mpa	2.8-3.2	3.5

## 化学阻燃型VER

- UL认证化学高阻燃效果
- REACH检测通过
- 常规型和耐温型以供选择
- 广泛应用场合
  - 磷化工装置
  - 烟囱
  - 整体FRP电除雾器
  - 煤矿FRP装置设施
  - 风管

	OI	UL-94	ASTM2843	ASTM E-84
			烟密度等级 (SDR)	火焰传播速度 (FSI)
玻璃钢体	33	Vo	-	-
玻璃钢	42	Vo	≤75	Class1

## 添加型 RESAFE特种FR树脂



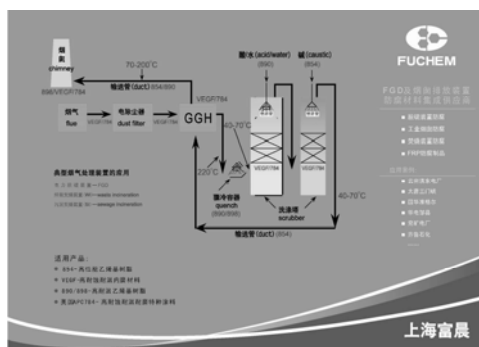
## 阻燃VER的应用



## VER在FGD中的应用解决方案

- FGD系统中的VEGF材料类
- FGD系统中的FRP类应用
- 湿法FGD工程中的配套烟囱
- 烟塔一体化中的防腐蚀应用
- 其它类

## VER在FGD中的应用图示

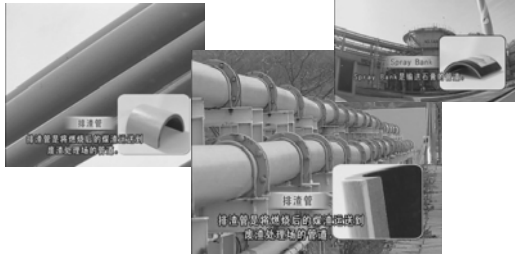


## FGD工艺中的整体FRP吸收塔



## FGD工艺中的整体FRP管道

- 在韩国KPI几个电厂的业绩
- 国内项目如广西钦州电厂在施工中



## 烟囱结构形式选用

烟囱类型		干烟气			潮湿烟气	湿烟气
		弱腐蚀性	中等腐蚀	强腐蚀		
砖烟囱		★	□	×	×	×
单筒式钢筋混凝土烟囱		★	★	□	△	×
套筒或多管式烟囱	砖内筒	□	★	★	□	×
	防腐蚀金属内衬	□	□	□	□	★
	轻质玻璃砖内衬	△	△	△	★	★
	防腐蚀涂层内衬	□	□	△	□	△
	耐酸混凝土内衬	□	□	□	□	×
玻璃钢内筒		×	×	×	★	★

注“★”--推荐采用;“□”--可采用;“△”--不宜采用;“×”--不应采用。

## VER在FRP烟囱中的应用

- FGD湿烟囱的防腐蚀材料选择方式
  - 钛板衬里
  - 碳钢耐酸(轻质泡沫玻璃) 砖衬里
  - 碳钢热固性树脂涂覆碳钢(如: VEGF)
  - 合适的热固性树脂FRP

特性	结构材料		
	FRP	耐酸砖衬里	合金

## FRP烟囱的适用条件

- 烟气长期运行温度不得超过100℃;
- 事故发生时的烟气瞬间(半小时内)温度不得超过所用树脂的Tg;
  - (超出上述条件,选用的原材料和玻璃钢性能应经试验确定,或设置冷却装置。)
- 用于经过脱硫或其他方法处理后符合排放标准的烟气;
- 无烟气旁路

## FRP烟囱形式

- 四种形式: 自立式、拉索式、塔架式和套筒式
- 自立式玻璃钢烟囱的高度不宜超过30m, 且其高径比(H/D)不宜大于10;
- 拉索式玻璃钢烟囱的高度不宜超过45m, 且其高径比(H/D)不宜大于20;
- 塔架式、套筒式或多管式玻璃钢烟囱, 其跨径比(L/D)不宜大于10。
  - 注: H—烟囱高度(m); L—玻璃钢排烟筒横向支承间距(m); D—玻璃钢排烟筒直径(m)。

## FRP烟囱要点1

- 玻璃钢烟囱=防腐蚀内层+结构层+外表面层
- 防腐蚀内层=富树脂层+次内层
  - 富树脂层厚度应不小于0.25 mm,宜采用玻璃纤维表面毡, 其树脂含量应不小于85%, 也可选用有机合成纤维材料; 次内层应采用玻璃纤维短切毡或喷射纱, 其厚度应不小于2 mm,树脂含量应不小于70%.
- 内层需要进行防静电处理时, 采用导电碳纤维毡或导电碳填料的内表面,
  - 其内表面的连续表面电阻率不大于 $1.0 \times 10^6 \Omega$ , 静电释放装置的对地电阻不大于25  $\Omega$ 。

## FRP烟囱要点2

- 结构层由玻璃纤维连续纱或玻璃纤维织物浸渍树脂缠绕成型，
  - 其树脂含量为 $35 \pm 5\%$ ，厚度由计算确定。
- 外表面层由无空气阻聚的树脂组成。
  - 当玻璃钢烟囱暴露在室外时，外表面层应添加紫外线吸收剂，
  - 外表面层厚度应不小于0.5mm。

## FRP烟囱树脂选择要求

- 基体树脂选用化学阻燃型环氧乙烯基酯树脂：
  - 背景:国外标准 ASTM 5364; CICIND
  - 国内标准 GB50229; GB50016
  - 烟囱的火灾事故
- 设计温度指标T:树脂浇铸体HDT  $> T+20^{\circ}\text{C}$ 
  - (3个温度: HDT, Tg, 临界温度)
- 玻璃钢的阻燃要求:
  - LOI  $\geq 32$
  - 火焰扩散指数不大于45 (ASTM E84)。
- 玻璃钢防腐内层和结构层宜选用同类型的树脂，当选用不同类型的树脂时,层间应附着相容。

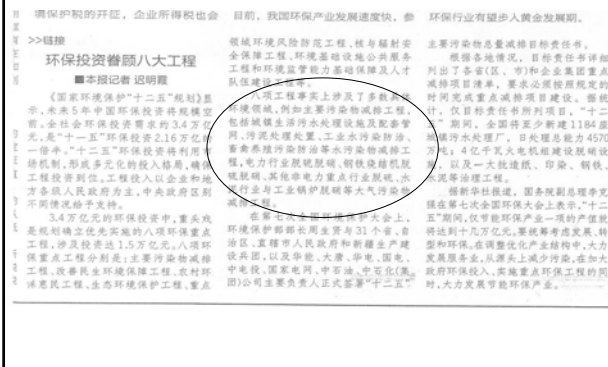
## FRP烟囱VER树脂选择推荐

- 第一组: FUCHEM 892A; DERAKANE 510C;
  - HDT=100-110  $^{\circ}\text{C}$ ; Tg=120-130  $^{\circ}\text{C}$ ;
  - ASTM E84 火焰扩散指数不大于45。
- 第二组: FUCHEM 892N; DERAKANE 515;
  - HDT=125-135  $^{\circ}\text{C}$ ; Tg=140-150  $^{\circ}\text{C}$ ;
  - ASTM E84 火焰扩散指数不大于25。
- 温度条件:
  - 第一组:常温; 60  $^{\circ}\text{C}$  (半小时; 半年)
  - 第二组:常温; 90  $^{\circ}\text{C}$  (半小时; 半年)

## FRP烟囱安装现场



## VER在环保中的其它应用



## VER在污废水处理装置中的应用

- FRP装置及管线
- 砼防腐蚀形式
  - 玻璃钢 (FRP) 形式
  - 块材砌筑;
  - 整体砂浆处理形式等(池底等)
  - VEGF涂料等形式
    - 耐腐蚀性能好;
    - 较低的渗透率;
    - 耐温差 (热冲击) 性能较好
    - 耐磨性好;
    - 工艺性较好



## PC整体树脂混凝土电解槽

- 整体树脂混凝土电解槽
  - 耐腐蚀、耐温性优良，
  - 抗渗性好
  - 抗机械冲击强度高
  - 绝缘性好、电效高，无跑电
  - 不需要维修，可回收循环
  - 使用寿命长，经济性高
  - 电解产品质量高
  - 需求量大（4000台/年）
  - 一次性投资大

## PC电解槽的要求

- 树脂混凝土（polymer concrete）及要求
  - 耐腐蚀性
  - 强度高
  - 固化收缩
  - 变形性能和徐变
  - 吸水率、抗渗性和抗冻融性
  - 抗冲击耐磨性
- 这一切均与树脂选材有关
- 针对性推出FUCHEM 891环氧乙烯基酯树脂
  - 低收缩+放热峰+易和性

## 环氧乙烯基酯树脂的要求

- 研究美国国际防腐技术公司（CTI公司）专利及查阅相关资料，确定选用的树脂必须符合以下几个条件：
  - 树脂粘度要低；
  - 最大放热峰温度应比常规用树脂低；
  - 树脂浇铸体收缩率要小于0.25%；
  - 树脂的力学性能应满足工艺需要；
  - 树脂浇铸体耐热变形温度应满足工艺要求。
- 树脂混凝土浇捣的适用期和初强度-量产

## 超低收缩型VER-FUCHEM 891

- 超低收缩+高韧性+高粘接性+易和性
- 耐腐蚀性能和耐温性能与标准型VER相当
- 浇铸体线收缩率=0.015%；
- 双酚A型标准乙烯基酯的线收缩率为2~3%
- 独有的低收缩特性带来：
  - 大幅降低材料固化后的内部应力
  - 有效提高材料的粘结性
  - 提高和改善树脂混凝土的抗渗透特性
  - 提高和改善树脂混凝土的低收缩特性

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%

## 891环氧乙烯基酯树脂工艺性能

- 树脂可以满足2-4小时的混凝土浇捣适用期
- 整浇后8-12hr后初始强度高,即可脱模; 量产化
- 树脂固化放热峰适度,不开裂
- 树脂收缩率小,易脱模

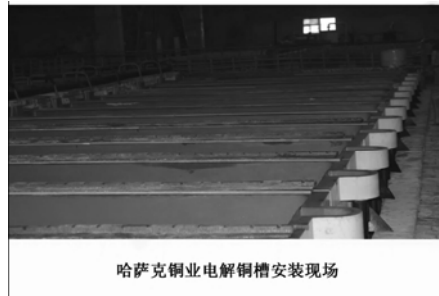
	放热峰℃ (80℃)	胶凝时间 min (25℃)	峰值时间 min
891	90-120	60	30-40
通用VER	150	30	20-30

## PC电解槽应用案例



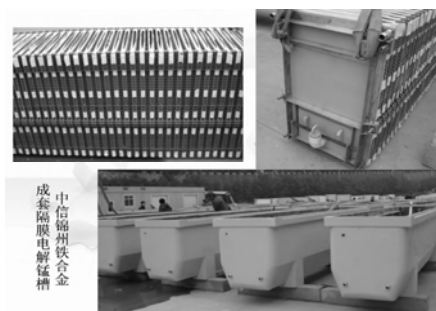
江西贵冶变形试验

## PC电解槽应用案例



哈萨克铜业电解铜槽安装现场

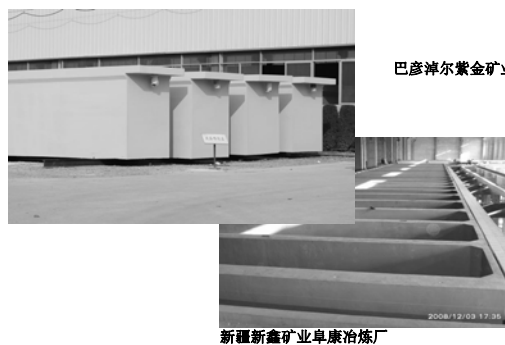
## PC电解槽应用案例



成套隔膜电解锰槽

中信锦州铁合金

## PC电解槽应用案例



巴彦淖尔紫金矿业

新疆新鑫矿业阜康冶炼厂

## VER在船舶行业的解决方案

- 游艇
  - 结构树脂（854）
  - 模具（881）
- 体育休闲类
  - 帆船
  - 赛艇



喷水式推进冲浪板

## SMC/BMC用VER

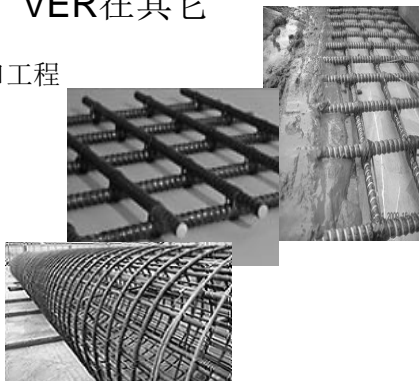
- 高铁上SMC的应用
- 特高压等绝缘产品的应用
- 汽车轻量化的趋势
- 合体育用品等应用
- 预计市场容量1000T
- 适用产品：893A及893N



## VER在其它

- 工程及港口工程

- 锚固
- 补强
- 型材
- 其它



## 上海富晨公司介绍

上海富晨不仅提供乙烯基树脂，更提供其应用解决方案。  
Shanghai FUCHEM serves you solutions beyond VER itself.



上海富晨，品质与服务的保证。富晨提供高品质的材料，它们将赋予制品以可靠的使用寿命，优异的物理力学性能和卓越的性能特性。我们将持续关注于产品性能的提高与创新，以便更好地快速响应服务于用户。

Shanghai Fuchem, an icon for quality and excellent service, can supply clients variable performance resin, which can result in excellent anti-corrosion protection, unique physical properties & outstanding heat resistance. We are fully committed to improving performance & value continuous innovation in products and technology and responding quickly to customers' needs.

关于富晨  
Focusing Service Value Partner

乙烯基树脂的技术服务与应用，富晨树脂的一站式供应商。我们拥有丰富的应用经验，树脂应用技术的专业支持。

**富晨树脂应用解决方案**

- Focusing 专业化的技术
- Unique 独特的应用特性
- Competitive 富有竞争力的成本
- Hi-performance 高性能的力学特性
- Excelling 卓越的服务支持
- Multiple 多样性的产品选择

## 上海富晨联系方式

- 上海富晨化工有限公司
- 上海富晨工程有限公司
- TEL: 021-64759140 54484961
- 手机: 13701922392
- <http://www.fuchem.com>
- e-mail: alexwang@fuchem.com