



FUCHEM

论文集 2012
ARTICLES COLLECTION



专业
致远

谨献给您与您的事业

个人资料PERSONAL INFORMATION

姓名Name:

家庭住址Address:

邮编Postcode:

邮件E-Mail:

电话Telephone:

网址Pager:

手机Mobile:

办公室地址Office Address:

邮编Postcode:

邮件E-Mail:

电话Telephone:

传真Fax:

序

促进乙烯基酯树脂发展 致力拓宽应用领域

自上世纪六十年代以来，国际上及海峡两岸相继开发成功乙烯基酯树脂，迄今已逾半个世纪。一般系将低分子量环氧树脂与不饱和一元酸（丙烯酸）通过开环加成反应而制得的化合物溶解在反应性单体的活性稀释剂（如苯乙烯）中来使用。

乙烯基酯树脂（VER-Vinyl Ester Resin）既保留了环氧树脂的基本链段；又有不饱和聚酯树脂的不饱和双键，可室温固化，汇集了这两种树脂双重特性，使之性能趋于完善。

VER之特点可归纳为：

1. 耐蚀性佳；
2. 耐溶剂性好；
3. 力学性能好，尤其是拉件延伸率大；
4. 与金属、塑料、混凝土等材料粘接良好；
5. 耐疲劳性能好；
6. 电气性能、耐热老化、耐热冲击性能优良；
7. 固化收缩率比不饱和聚酯树脂小；
8. 可采用常温固化或加热固化，并可低温快速固化；
9. 与不饱和聚酯树脂粘度相近，可采用相同的固化剂和促进剂；
10. 调整交联结构，可制得玻璃化温度较高的VER；
11. 可采用紫外线固化；
12. 使用时(无论增强与否)工艺性良好。

据统计，2011年全世界VER的市场消耗量已逾20万吨，我国大陆2011年消耗量已达5.5万吨，仅次于北美市场（6万吨）。如此业绩，两岸学者与企业家功不可没。

上海富晨化工有限公司是业内知名企业之一。常在刊物上见到该司同仁发表的有关VER技术与应用的文章。他们在研发、生产与开拓应用领域同时，多年以来不辍笔耕，实为难得。在诸多基体材料生产企业中，是较突出的。

此次“富晨”将有关VER的近40篇论文结集出版，既是对以往工作的回顾与总结，又是“普及与提高”关系的最好注释。文集含合成理论、研究成果及实用案例，读之必大有裨益。如前些年浙江和江苏的SMC厂商问及生产SMC用一般的乙烯基酯树脂为什么不行，读一下文集中有关VER增稠机理的文章就明白了。

鉴于乙烯基酯树脂的诸多优点，加之其生产过程中无废水，生产周期较不饱和聚酯树脂短，预计国内外VER的产销量将呈上升态势。我国不饱和聚酯树脂年产量已达160万吨，占全球年产量40%以上，而我VER用量仅为全球27%。树脂基复合材料业者与VER业者共同努力吧！促进技术提升，拓宽应用领域！

陳博 謹識

理论篇	1. 国内外乙烯基酯树脂品种及性能概述.....	2
	2. 乙烯基酯树脂的技术发展之管见.....	8
	3. 溴化环氧乙烯基酯树脂的性能与应用.....	12
	4. 增稠用乙烯基树脂性能的研究.....	16
树脂合成	5. 丁腈橡胶增韧乙烯基酯树脂的性能研究.....	20
	6. 新型材料——乙烯基聚酯树脂介绍.....	22
特性篇	7. 热固性树脂温度指标的辨析.....	26
	8. 乙烯基酯树脂耐低温性能探讨.....	30
	9. 环氧乙烯基酯树脂在风电叶片行业应用的可行性探讨.....	34
	10. INFLUENCE OF CURE VOLUME SHRINKAGE OF THE MATRIX RESIN ON THE ADHESION BETWEEN CARBON FIBER AND VINYL ESTER RESIN.....	40
	11. 超低收缩乙烯基酯树脂的应用.....	44
	12. 高性能环氧乙烯基酯树脂在车辆制造上的应用.....	48
	13. 双酚A型环氧乙烯基酯树脂及层合板的耐碱性比较.....	54
	14. 乙烯基树脂鳞片衬里专用底涂层粘接强度的检测与评价.....	59
	15. VEGF鳞片复合材料在脱硫烟囱中的应用可行性研究.....	65
	16. 树脂砂浆和混凝土基层之间采用柔性树脂过渡层及相关的几个问题.....	72
理化研究	17. 铜电解槽防腐蚀技术探析.....	75
	18. 双酚A型不饱和聚酯树脂的结构及其玻璃钢在铜电解液中的耐蚀性比较与评价.....	80
	19. 符合GMP要求的环氧自流平涂料技术探讨.....	85
	20. 新型绝缘树脂的介绍及应用.....	89
	21. 集成电路封装模塑料.....	94
	22. 酚醛环氧乙烯基酯树脂的性能及在耐高温强腐蚀场合中的应用.....	100
	23. 玻璃钢在工业烟气排放烟囱的防腐蚀浅析.....	104
	24. 废弃物焚烧装置中的防腐技术.....	111
	25. 高性能防腐蚀VEGF鳞片涂料的性能和应用.....	116
	26. 烧结烟气脱硫装置的耐蚀材料选择及结构设计探讨.....	122
应用篇	27. 乙烯基酯树脂玻璃鳞片复合材料在高炉煤气管道中的应用.....	131
	28. 国内FGD装置中鳞片衬里防腐蚀失效原因初探.....	135
	29. 耐酸胶泥在脱硫烟囱防腐中失效原因初探.....	140
	30. 耐蚀纤维增强塑料(FRP)衬里(lining).....	144
工程应用	31. 工业污废水池防腐蚀工艺及防腐蚀失效探讨.....	155
	32. 环氧树脂与902芳烃树脂比较.....	161
	33. 硫酸法生产钛白粉工业中的防腐蚀形式探讨.....	162
	34. 大型尿素造粒塔新型的腐蚀防护.....	170
	35. 不锈钢酸洗项目中防腐蚀材料及结构选择.....	175
	36. 海特隆酸不饱和聚脂树脂的性能及应用.....	181
	37. 高性能特种耐腐蚀热固性树脂在氯碱行业中的应用.....	184
	38. 制浆造纸中的防腐蚀应用技术探讨.....	189
	39. 玻璃钢在高纯水和食品领域中的应用.....	195



理
论
篇

树 脂 合 成

摘要：对国内市场各种类型的乙烯基酯树脂进行了归纳整理和简要介绍

关键词：乙烯基酯树脂；品种

1、前言

乙烯基酯树脂是由环氧树脂与甲基丙烯酸通过开环加成化学反应而制得。它保留了环氧树脂的基本链段，又有不饱和聚酯树脂的良好工艺性能，它在适宜条件下固化后，表现出某些特殊的优良性能。故自二十世纪六十年代以来，获得了迅速发展，首先由美国壳牌化学（Shell Chemical）推出Epoorgl品牌，然后在1966年由美国Dow化学推出Derakane品牌，紧随推出的是Ashland化学的Hetron品牌，以及日本的昭和化学株式会社的Ripoxy品牌，其它的国外品牌或生产商有AOC、Interplastics等，而国内也研发自己的乙烯基酯树脂，因此目前国内外市场上的品牌和种类繁多，表1.1中列出了国内外几个厂家的乙烯基酯树脂品牌及不同类型产品的牌号。由于树脂合成的工艺和方法的不同，乙烯基树脂的结构、性能及应用也有差别，故本文简述乙烯基酯树脂的品种、性能及应用，并加以分类以利于用户在使用时判别和对照。

2、标准型双酚A环氧乙烯基酯树脂

标准型双酚A环氧乙烯基树脂是由甲基丙烯酸与双酚A环氧树脂通过反应合成的乙烯基树脂，已溶于苯乙烯溶液，具体分子结构见图2.1。该类型树脂具有以下特点：

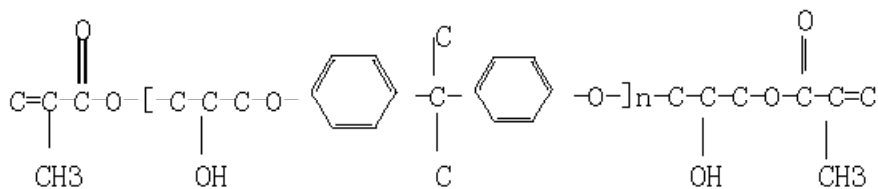


图2.1 标准型双酚A环氧乙烯基酯树脂分子结构

- 1) 在分子链两端的双键极其活泼，使乙烯基树脂能迅速固化，很快得到使用强度，得到具有高度耐腐蚀性聚合物；
- 2) 采用甲基丙烯酸合成，酯键边的甲基可起保护作用，提高耐水解性；
- 3) 树脂含酯键量少，每摩尔比耐化学聚酯（双酚A-富马酸UPR）少35-50%，使其耐碱性能提高；
- 4) 较多的仲羟基可以改善对玻璃纤维的湿润性与粘结性，提高了层合制品的力学强度；
- 5) 由于仅在分子两端交联，因此分子链在应力作用下可以伸长，以吸收外力或热冲击，表现出耐微裂或开裂。

表2.1中列出了国外标准双酚A型环氧乙烯基酯树脂的典型性能表，其中国外的产品性能是按照ASTM标准或其它国外标准进行，与中国国家标准（GB）的测试方法有所差别，故我们选取了典型的一国外产品与富晨公司的854按国标进行比较测试，结果见表2.2。

表1.1.1 国内外乙烯基酯树脂牌号一览表

公司	陶氏化学	亚什兰化学	昭和聚合物	DSM公司	上纬企业	上海富晨	Reichhold
国度	美国	美国	日本	荷兰	中国台湾	上海	挪威
品牌	Derakane	Hetron	Ripoxy	Atiac	Swancor	Fuchem	NorpolDion
标准型双酚A环氧乙烯基酯	411	922	806	430	901	854	9100
阻燃型环氧乙烯基酯	510	992	550	750	905	892	9300
酚醛环氧乙烯基酯	470	980	630	590	907	890	9400
高交联密度型环氧乙烯基酯	—	970	600	—	977	898	9700
柔性环氧乙烯基酯	8084	—	—	—	980	810	—
PU改性环氧乙烯基酯	—	—	—	580	—	820	9800

表2.1 国外标准型双酚A环氧乙烯基酯树脂典型性能

	拉伸强度Mpa	拉伸模量Gpa	延伸率%	弯曲强度Mpa	弯曲模量Gpa	HDT℃
Derakane 411	83	2.9	7-8	148	3.4	102
Hetron 922	86	3.2	6.7	141	3.5	105
Ripoxy 806	79	-	3.2	135	3.1	110
Atlac 430	95	3.6	6.1	150	3.4	105
Swancor 901	85	3.4	5.5	127	3.3	101
Dion 9100	80	3.4	5	95	3.3	100

表2.2 标准型双酚A环氧乙烯基树脂的力学性能（GB标准）

	一国外产品	854乙烯基
HDT℃	105	105
抗张强度Mpa	81	82
抗张模量Gpa	3.3	3.28
断裂伸长率%	4.7	4.8
弯曲强度Mpa	116	115
弯曲模量Gpa	3.6	3.7

3、阻燃环氧乙烯基酯树脂

阻燃乙烯基树脂是采用溴化环氧树脂合成，分子结构见图3.1。因树脂中含溴，树脂在具有耐化学性（尤其是氧化性介质）的同时，又可以阻燃，其中FUCHEM892的FRP火焰传播速度（FSI）可达到Class I(ASTM)。

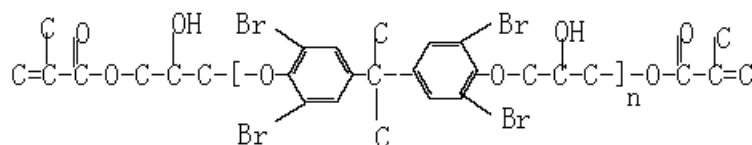


图3.1 阻燃环氧乙烯基树脂分子结构

表3.1 国内外阻燃乙烯基酯树脂典型性能

	拉伸强度Mpa	拉伸模量Gpa	延伸率%	弯曲强度Mpa	弯曲模量Gpa	HDT℃
Derakane510C	69-76	3.4	7-8	110-124	3.7	107
Hetron 992	90	3.5	5.0	145	3.6	108
Ripoxy 550	74	3.2	3.0	105	3.3	108
Atlac 750	90	3.6	4.0	155	3.7	110
Swancor 905	83	3.6	3.5	131	3.7	110
Fuchem 892A	50	3.12	2.0	100	3.3	105
Dion 9300	76	3.5	4	145	3.4	110

注：上表中的Fuchem892A测试方法是按国标（GB）进行。

4、酚醛环氧乙烯基酯树脂

将酚醛环氧树脂引入乙烯基酯树脂的骨架中，合成的乙烯基酯树脂一般称Novolac乙烯基酯树脂，具体分子结构图见图4.1。树脂具有较高的热稳定性。树脂固化后，交联密度大。其热变形温度达120-135℃，可以延长使用寿命并具有优良的耐腐蚀性，特别对含氯溶液或有机溶剂耐腐蚀性好。国内外几个酚醛环氧乙烯基酯树脂的典型性能见表4.1。同样，我们选取了典型的一国外产品按国标进行测试，具体见表4.2。

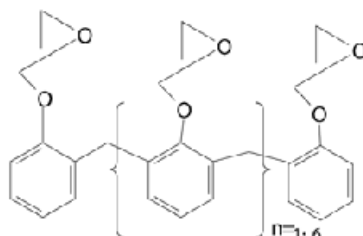


图4.1 酚醛环氧树脂分子结构

表4.1 国外酚醛环氧乙烯基酯树脂性能典型性能

	拉伸强度Mpa	拉伸模量Gpa	延伸率%	弯曲强度Mpa	弯曲模量Gpa	HDT℃
Derakane 470	85	3.6	3.4	131	3.8	149-154
Hetron 980	88	3.3	4.2	150	3.4	133
Ripoxy 630	74	-	2.5-3.0	135	3.7	137
Atlac 590	90	3.5	4.0	155	3.6	140
Swanacor 907	82.6	3.54	2.7	134	3.9	148
Dion 9400	72	3.7	3	125	3.6	135

表4.2 酚醛环氧乙烯基树脂的力学性能(GB标准)

	一国外产品	890乙烯基
HDT ℃	137	130
抗张强度Mpa	59	72
抗张模量Gpa	3.6	3.45
断裂伸长率%	2.75	2.73
弯曲强度Mpa	116	122
弯曲模量Gpa	3.9	3.99

5、高交联密度酚醛环氧乙烯基酯树脂

为了适应耐高温强度情况的需要，较多厂家对酚醛环氧乙烯基酯树脂进行了改性，提高了树脂的交联密度和耐热性能，具有优良的耐酸、耐溶剂腐蚀性和抗氧化性能，适用于各种高温强腐蚀情况，如脱硫装置（FGD）、高温烟囱等。该类型的国内外生产厂家较少，同时几个国外产品目前在国内市场均没有供应，因此也不能对这几个树脂的性能按GB标准作一测试比较。表4.1中列出了国外几个产品的典型性能，表4.2中列出898树脂的力学测试性能，表中的各项性能指标是按中国国家标准（GB）进行。

表4.1 国外几个产品的性能一览表

	拉伸强度Mpa	拉伸模量Gpa	延伸率%	弯曲强度Mpa	弯曲模量Gpa	HDT℃
Hetron 970	78	3.7	2.9	111	3.9	149
Ripoxy 600	74	-	2.5	135	3.7	151
Swancor 977	76	3.6	2.1	117	3.9	154
Dion 9700	73	3.36	3.3	146	3.46	160

表4.2 高交联密度酚醛环氧乙烯基酯树脂力学性能

项目	浇铸体*		增强薄板**	
	数值	测试方法	数值	测试方法
拉伸强度 MPa	70	GB2568 - 95	230	GB1447 - 83
拉伸模量 MPa × 10 ³	3.50	GB2568 - 95	14.5	GB1447 - 83
延伸率 %	2.2	GB2568 - 95	—	—
弯曲强度 MPa	122	GB2570 - 95	320	GB1449 - 83
弯曲模量 MPa × 10 ³	4.10	GB2570 - 95	13.5	GB1449 - 83
冲击强度 KL/M ²	10	GB2571 - 95	230	GB1451 - 83
Barcol硬度	45	GB3854 - 83	—	—
热变形温度 ℃	150±5	GB1634 - 89	—	—

◆*: 后固化处理: 采用 MEKP固化剂, 室温固化24hr后, 在80℃ 2hr, 110℃ 1hr, 155℃ 1hr。

◆**: 增强薄板铺层为: 表面毡1层/短切毡1层/04无碱玻璃布9层/短切毡1层/表面毡1层; 总厚度4mm, 总体树脂含量约60%, 后处理80℃ 2hr, 110℃ 2hr, 155℃ 2hr。

6、柔性乙烯基酯树脂

为了适应各种防腐蚀工程施工的需要, 发展了柔性乙烯基酯树脂, 柔性乙烯基酯树脂具有对钢和混凝土表面很高的粘接性, 与传统的环氧乙烯基酯树脂相比, 其延伸率更高, 粘接强度大大的提高, 抗冲强度提高近4倍, 层间强度提高20%, 并具有独特的耐磨性。其中表5.1列出了各产品的性能, 同样, 我们选取了典型的一国外产品按国标进行测试, 具体见表 5.2。其独特的力学性能赋予了树脂广泛的应用:

- ① 用于耐腐蚀内衬、灌缝材料或底涂树脂, 如整体砂浆地坪制作中的底涂, 可以省略国内施工操作中的玻璃钢隔离层制作, 在提高整体性能的同时, 也可节省成本;
- ② 管管件等各种材料的粘接;
- ③ 与Kevlar纤维或其它增强材料合用, 制作高强度和耐疲劳的制品, 如运动或军用头盔、帆船等。

表5.1 柔性乙烯基酯树脂典型性能

	拉伸强度Mpa	拉伸模量Gpa	延伸率%	弯曲强度Mpa	弯曲模量Gpa	HDT℃
Derakane 8084	72	3.2	11	117	3.0	79
Swancor 980	66	3.2	11	110	3.0	79

表 5.2 柔性乙烯基酯树脂的力学性能(GB标准)

	国外一产品	810乙烯基
HDT ℃	75	74
抗张强度Mpa	83	82
抗张模量Gpa	3.2	3.35
断裂伸长率%	6.0	6.1
弯曲强度Mpa	109	105
弯曲模量Gpa	3.60	3.64

7、PU改性环氧乙烯基酯树脂

该类型树脂是通过氨基甲酸酯（如TDI）对环氧乙烯基酯树脂进行改性而成，兼有链内不饱和性和链端的不饱和性，分子结构见图6.1。和通常的双酚A环氧乙烯基酯树脂相比，具有优异的耐腐蚀性、柔韧性和良好工艺性，由于氨基甲酸酯的引入，提高了树脂与纤维的相容性，并能保持树脂表面良好的气干性。能够适合于缠绕等各种工艺。在表6.1中列出了几个产品性能指标。

表6.1 PU改性乙烯基酯树脂性能一览表

	拉伸强度Mpa	拉伸模量Gpa	延伸率%	弯曲强度Mpa	弯曲模量Gpa	HDT ℃
Atlac 580	83	3.5	4.2	153	3.6	115
Fuchem 820	82	3.2	4.3	115	3.7	115
Dion 9800	80	3.3	4.2	145	3.2	115

注：上表中的Fuchem 820测试是按国标（GB）方法进行。

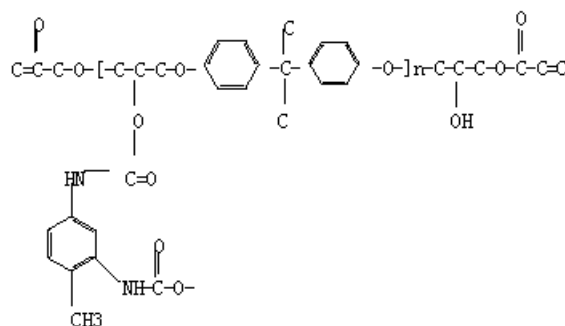


图 6.1 PU改性环氧乙烯基树脂分子结构

8、其它品种

目前，国内市场上乙烯基酯树脂除上述品种外，还有两大类：一类是较多厂家采用的丙烯酸型乙烯基酯树脂，或在该树脂基础上用氨基甲酸酯改性处理，该类型树脂耐温等级比相应的甲基丙烯酸型乙烯基酯下降10—20℃，树脂的延伸率上升，但由于缺乏甲基对酯键的保护作用，导致树脂的耐腐蚀性能如耐碱性下降；另一类树脂是我国特色产品，它是富马酸改性双酚A环氧乙烯基酯树脂，但从严格意义上说，它不属于乙烯基酯树脂，而是乙烯基酯树脂与双酚A不饱和聚酯树脂中的一个过渡品种，这种类型的乙烯基酯树脂具有交联密度高、脆性和收缩大的特点，由于树脂中的酯键含量比标准型乙烯基树脂高40-50%，因此其耐碱性相对较差。

摘要: 本文就国内外乙烯基酯树脂的技术发展和趋势作了一总结和概述,其中包括具各种应用及理化特性的合成乙烯基酯树脂,以及乙烯基酯树脂的品种衍化,这于其它通用不饱和树脂也有借鉴作用。

关键词: 发展 乙烯基酯树脂 环氧树脂 合成技术

1、前言

乙烯基酯树脂是由环氧树脂与甲基丙烯酸通过开环加成化学反应而制得。它保留了环氧树脂的基本链段,又有不饱和聚酯树脂的良好工艺性能,它在适宜条件下固化后,表现出某些特殊的优良性能。故自二十世纪六十年代以来,获得了迅速发展,而国内也研发自己的乙烯基酯树脂,国内目前一些已有的双酚A型环氧乙烯基酯树脂,由于原材料(主要是环氧树脂)供应、成本等方面的原因,基本上一直停留在改性的手段(如异氰酸酯改性、富马酸改性等)来改善乙烯基酯树脂的工艺性能和力学性能,但由于其化学结构、合成方法等的局限性,极大的制约了树脂的性能及应用,但反观国内外等厂家乙烯基树脂的合成技术发展较快,也屡见各种专利等公报,极大地推广了乙烯基树脂品种的丰富及相关应用,在此就目前国内外一些乙烯基树脂的发展进行综述。

2、乙烯基酯树脂的合成及技术发展

2.1 低收缩型乙烯基树脂的发展

乙烯基酯树脂作为不饱和聚酯树脂(UPR)的范畴,活性较高,固化反应速度较快,造成树脂固化后有较大的固化收缩率,一般UPR树脂(包括常规乙烯基树脂)固化时收缩较大,可达到7-10%左右的体收缩,随着国内外对于高性能树脂技术要求的提高,希望寻找较低固化收缩的乙烯基酯树脂,这是一个目前国内外许多厂家努力寻求的技术突破点。低收缩树脂的机理较为复杂,而原来一些厂家为了克服树脂的固化收缩,通过加入低收缩添加剂(LPA)的方法来达到目的,但有其应用的局限性,而更多的厂家是努力通过树脂合成方法以及分子设计水平上来解决这个技术问题,但现在国内一厂家最新开发的一种超低收缩乙烯基酯树脂则基本解决这个技术问题,该树脂最大特色是超低固化线收缩率,根据标准《环氧浇铸树脂线性收缩率的测定》(HG/T 2625-94)进行了试验,试验结果见表2.1,并选取了富马酸改性的一乙烯基酯树脂进行对比。同时,美国密歇根州立大学的美国复合材料工程技术中心对该树脂的测试结果(ASTM标准下)也表明,该树脂的固化收缩率极低,该中心是选择了一美国著名的乙烯基树脂供应商的产品作为对照,具体见表2.2。

表2.1 树脂线收缩率测试结果

固化条件	固化线收缩率	890乙烯基
	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%

表2.2 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	890乙烯基
	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%

由于超低收缩环氧乙烯基酯树脂以其具有的足够的机械强度和刚度、足够的尺寸稳定性、耐热循环、耐腐蚀的独特性能更好地满足了高品质FRP产品的要求。该产品的推出在国内外FRP业界引起了反响。在汽车、火车、厨卫、造船、模型、铸造等行业的FRP产品开发中得到广泛的应用。主要应用方面包括：①FRP模具；②大面积FRP板材；③聚合物混凝土（polymer concrete）；④整体FRP制作等；⑤其它一些粘接等。

2.2 耐冲击型乙烯基酯树脂：

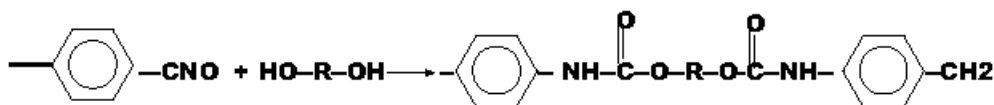
乙烯基酯目前应用最多的场合是耐腐蚀场合，但是由于乙烯基树脂中具有较多的仲羟基，可以改善对玻璃纤维的湿润性与粘结性，提高了层合制品的力学强度；另外在分子两端交联，因此分子链在应力作用下可以伸长，以吸收外力或热冲击，表现出耐微裂或开裂。因此，乙烯基树脂在一些要求高力学性能、耐冲击场合中得到应用，但是常规的乙烯基树脂在耐力学冲击方面还是有待于提高的，尤其是采用富马酸性改性的一些乙烯基树脂，因为该类型树脂的固化交联密度高，交联点间的分子链段较短，所以耐冲击性能较差。在这些树脂的合成设计中，要求树脂分子主链上的醚键较多，这样能够充分的提高树脂的耐冲击性，现在有另外一种方式，即在通过橡胶改性，即采用端羧基丁腈橡胶（CTBN）和丁腈橡胶（BNR）增韧甲基丙烯酸型环氧乙烯基酯树脂，目前国内外就后种方法作了不少的工作，自然橡胶改性乙烯基树脂的延伸率等得到大幅度的提高，可以达到12%。

一般乙烯基树脂的冲击强度（无缺口）不大于 14.00 KJ/M^2 ，而现在一些新开发的耐冲击型非橡胶改性乙烯基树脂可以达到 22 KJ/M^2 以上，橡胶改性的乙烯基树脂可达到 25 KJ/M^2 ，这样这些耐冲击乙烯基树脂就可以很好的应用于一些高耐冲击的FRP制作，如运动雪橇、运动头盔等。

2.3 增稠用乙烯基酯树脂：

作为一种高性能的树脂，乙烯基树脂的增稠特性一直是各厂家研究的方向，这是因为BMC/SMC的独特应用特性得到广大客户的认可，尤其随着BMC/SMC在汽车零部件上的应用，增稠型乙烯基树脂能够较通用的不饱和树脂承受更高的冲击力，并具有良好的抗蠕变性和抗疲劳性。当然，增稠型乙烯基树脂能够广泛应用于电绝缘等。

作为一种增稠用乙烯基树脂，自然要求树脂具有以下的特点：①与增强材料和填料的良好浸润性；②初始的低粘度和快速增稠特性；③良好的力学特性，包括韧性和耐疲劳特性等；④较长的存放周期；⑤较低的固化放热峰和较低的苯乙烯挥发等。为了达到使用效果，在乙烯基树脂的合成研究中，原来较通用的方法是：在乙烯基酯分子上引入酸性官能团（羧酸），再利用这些羧基与碱土金属氧化物（如氧化镁、氧化钙等），但这种方法增稠时间长，一般需要几天时间，况对含水量敏感。现在也发展了另外一种方法，即用聚异氰酸盐和多元醇反应以产生网状结构，从而达到树脂的快速稠化，该方法可适合于低压成型，具有粘度控制稳定、对温湿度要求低、存放期长的特点，同时制品的层间结合强度高的特点，同时也可以带过量醇的低酸值树脂作稠剂。该方法的原理如下：



2.4 耐高温型乙烯基树脂：

乙烯基树脂的分子骨架若采用酚醛环氧树脂作为原料，则合成的NOVOLAC型乙烯基树脂具有良好的耐腐蚀性、耐溶剂性及耐高温型，我们对国内外的酚醛环氧乙烯基酯树脂按中国国家有关标准测试，结果表明，这些树脂的热变形温度（HDT）均在 $132\text{--}137^\circ\text{C}$ 之间，而国内一些厂家的酚醛环氧乙烯基树脂的热变形温度则更低，则要低于 125°C ，但在一些工业实践中，刚对树脂的耐热性提出了更高的要求，目前一些厂家提供的高交联密度型乙烯基树脂的HDT可达到 150°C 以上，该类型树脂分子结构已作改性，优化了树脂的耐热特性，苯乙烯含量也作了合理调满足实际使用要求。较常规的酚醛环氧乙烯基树脂具有更高的耐温温度，可长期应用于 200°C 气相的强腐蚀环境，同时我们的使用经验表明，该类型树脂可在2-3min内承受 300°C 的温度冲击，该独特应用是绝缘应用中，可完全达到C级绝缘等级以上。表2.3和表2.4列出了898高交联密度树脂玻璃钢的一些高温力学性能。

表2.3 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%

注：表2.3中的数据表示经过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%。

该类型树脂可以广泛的应用于一些冶炼、电力脱硫（FGD）设备等高温应用，如冷却塔、烟囱和化学管道等，同时该类型树脂也具有耐强溶剂、强氧化性介质的特点。

表2.4 898树脂玻璃钢的高温力学性能

特性	测试温度（℃）	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

2.5 光敏乙烯基树脂

由于乙烯基树脂树脂中的不饱和双键在分子链端，由于活性较高，同时配以分子设计，如采用高环氧值的环氧树脂，采用丙烯酸取代甲基丙烯酸合成后的乙烯基树脂，加入光引发剂（如苯醌、苯偶姻醚等），用以吸收紫外线能量，并传递给树脂系统，而使乙烯基树脂进行聚合固化。此类树脂可以用于印刷、光敏油墨等，在油漆工业上用作为光敏涂料，在无线电工业中用作PCB上的光致抗蚀膜。另外，在拉挤工艺中，如采用光敏乙烯基树脂，则可极大的提高拉挤速度，如在光缆芯拉挤工艺中，速度可以达到10m/min。

2.6 气干性

乙烯基酯树脂与不饱和聚酯树脂一样，常温固化时，制品表面有发粘现象，给应用带来不便。主要原因是由于空气中氧气参加了乙烯基酯树脂表面的聚合反应。为克服此缺点，科研人员开发出了多种有效方法。其中之一就是采用在乙烯基酯树脂结构中接入烯丙基醚（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ）基团的方法来合成气干性乙烯基酯树脂。该种树脂适合于制作高档气干性胶衣、涂层、封面料等。值得注意的是烯丙基醚在树脂中的含量有一合适的值，太小了树脂不能很好地吸氧，太大则由于“自动阻聚”作用，气干性也会下降。

2.7 低苯乙烯挥发技术

乙烯基树脂一般含有35%左右的苯乙烯单体，而苯乙烯的蒸汽压较低，因此在手糊成型和喷射成型中，树脂是一层层地铺复于开口模具上的，特别是喷射成型，树脂一部分成雾状，因而在树脂充分固化之前，苯乙烯不断从树脂中挥发出来，这样在造成苯乙烯损失的同时，更是污染了环境，也是造成了对工人的健康损害，因此各国相继提高了对于苯乙烯阈值（TLV）的要求，因此对于以苯乙烯为稀释单体的不饱和树脂包括乙烯基树脂，要努力寻求一种低苯乙烯挥发技术（LSE）以解决这个问题，原来一些厂家和国家采用添加石蜡等作为挥发抑制剂，但易造成铺层间的分层，但目前发展的趋势是：一是采用一种附着促进剂的化合物，可为丙烯酸、带2个羟基（含双键的疏水醚或酯）等；二是采用蒸汽压相对较高的单体，如甲基苯乙烯或乙烯基甲苯等；三是分子结构等方式，或是在保持总体性能的同时使主链分子的缩短，以降低苯乙烯用量，或是通过在分子链段上引入其它基团或者是链段，使树脂内部分子间的相互作用进一步降低苯乙烯的挥发等。目前许多厂商相继推出了各具特色的低苯乙烯挥发性技术。这个技术可广泛的应用于树脂胶衣、绝缘应用等方面，尤其是在中高温成型的绝缘应用。

2.8 乙烯基树脂品种衍化

目前，乙烯基树脂由于其较好的耐腐蚀特性和改良的工艺特性，而成功的大量应用于防腐蚀场合，包括耐防腐FRP制作、防腐蚀工程等，但是在一些非耐防腐场合并有高力学性能要求的复合材料制作时，目前国内外客户只能选择环氧乙烯基树脂，就实际上造成了树脂应用或设计上的浪费，因此国内外一些厂家在努力寻找一种保持乙烯基树脂的力学性能、合理成本的新型材料，目前国外的REICHHOLD公司和国内上海富晨化工有限公司分别新研发推出了一种新型的高性能不饱和树脂，称乙烯基聚酯树脂，英文名为vinyl polyester resin，REICHHOLD公司称为VPE，而国内简称“VPR”，该树脂综合了乙烯基酯树脂和通用不饱和树脂的特点。

VPR乙烯基聚酯树脂是一种溶于苯乙烯液含有不饱和双键的特殊结构的不饱和聚酯树脂，VPR乙烯基聚酯树脂具有较好的耐蚀性能，优于间苯型不饱和树脂，力学性能与标准型环氧乙烯基树脂相当的，尤其是耐疲劳性能和动态载荷性能；另外较通用树脂，VPR树脂又具有良好的耐候性能，同时VPR乙烯基聚酯树脂又具有良好的玻纤浸润性能和工艺性能，适合于各种FRP成型工艺，包括纤维缠绕、拉挤、手糊、喷射等各种复合材料工艺。

由于VPR乙烯基聚酯树脂的独特性能以及较为合理的成本，使该新型材料具有广泛的应用前景：

- ①混凝土中的玻璃钢加强筋；
- ②船舶制品中的结构材料；
- ③大型FRP产品制作中的结构层材料，尤其是整体现场大罐制作中代替常的规乙烯基树脂结构层；

摘要：合成了一种溴化环氧乙烯基酯树脂，并对其力学性能、阻燃性、耐腐蚀性进行了表征。

关键词：溴化乙烯基酯树脂；乙烯基酯树脂；耐腐蚀；阻燃树脂

1、前言

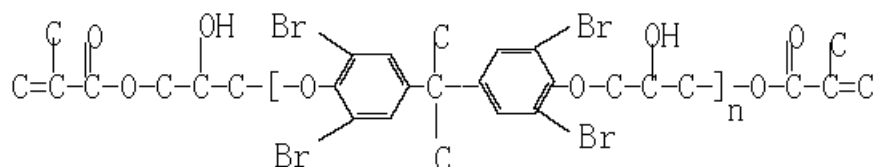
在环氧乙烯基酯树脂系列中，溴化环氧乙烯基酯树脂具有的阻燃特性，使它扩大了环氧乙烯基酯树脂的应用范围。溴化环氧乙烯基酯树脂的主链骨架上不存在酯基，表现出好的对水和碱的水解稳定性；环氧骨架上的仲羟基改善了与玻璃纤维的浸润性；树脂固化只发生在分子两端，意味着分子链的整个长度在应力下是可以伸长的，因而可吸收力或热的冲击，表现在宏观性能上即具有较高的断裂延伸率和冲击韧性；环氧骨架上存在溴元素，其阻燃性是本身固有的，而不是靠添加剂来达到的，因此，在保证阻燃要求的同时，其力学性能、耐腐蚀性能和施工工艺性能不下降，这点是非常难能可贵的。

国内含溴乙烯基酯树脂品种的开发和应用无论从力学性能、耐腐蚀性能、阻燃性能及施工工艺诸方面或多或少存在不足，例如：阻燃性很好，但树脂力学性能上表现出脆性；力学性能很好，但耐腐蚀性特别是耐碱性较差等等。

我们从树脂的宏观性能是其微观结构的反映这一基本原理出发，合成了一种综合性能良好的溴化环氧乙烯基酯树脂，并对其性能进行了表征。

2、树脂的合成

将甲基丙烯酸和一定环氧当量、一定含溴量的溴化环氧树脂和阻聚剂及催化剂混合并经90℃~130℃加热反应2-3h得最终产品，并用苯乙烯稀释成一定比例的树脂溶液待测。该树脂取名为FUCHEM-892A，其典型的结构式为：



2.11 试样制备

树脂浇铸体采用2%过氧化甲乙酮，4%异辛酸钴液固化体系，按国标树脂浇铸体性能测试的试样制备要求浇铸试块。

树脂玻璃钢亦采用上述固化体系和用量，采用无碱方格布手糊成400×400玻璃钢板，树脂含胶量控制在50%左右。

3、性能与应用

为了便于对比，本试验采用国外某公司的500溴化环氧乙烯基酯树脂，和国内用富马酸（Fumaric Acid）改性的FE溴化环氧乙烯基酯树脂进行同步检测。

3.1 合成树脂的常规指标检测 见表3.1

表3.1 树脂的常规指标

项 目	FUCHEM-892A	500树脂	FE树脂	测试方法
外观	透明	透明	透明	目测
粘度Pa.S (25℃)	0.50	0.41	0.43	GB7193.1-87
酸值mg KOH/g	6.6	5.1	12.0	GB2895-82
固体含量%	64.1	62	62	GB7193.3-87
凝胶时间*min (25℃)	15.5	14.2	16.0	GB7193.6-87
80℃热稳定性h	>24	>24	>24	GB7193.5-87

●100g树脂2%MEKP, 4%异辛酸钴液。

3.2 树脂浇铸体的力学性能

分别将三种树脂采用GB方法制作试样和检测,同时列入500树脂按ASTM标准检测公布的典型值。具体见表3.2

从浇铸体的力学性能检测结果的比较可以看出,在同一检测方法下,FUCHEM-892A树脂的性能与500树脂相当,个别指标略优;而与国内的FE树脂相比,892A树脂具有较高的延伸率和冲击强度。这是因为:892A树脂的分子主链上不含有不饱和双键,固化交联点在链分子的两端,意味着分子链的整个长度在应力下是可以伸长的,因而可吸收力的冲击;而FE树脂分子主链中含有富马酸双键,树脂固化后的交联密度提高,形变降低,脆性增加,从而具有较高的热变形温度和较低的拉伸断裂延伸率。在纤维增强复合材料结构中,树脂起到“粘接”作用,而纤维起到增强作用,载荷是由增强纤维承受的,因此要求树脂的延伸率大于增强纤维的拉伸断裂率(C-玻纤一般 $\leq 2\%$),否则纤维增强复合材料在受力情况下,树脂先于增强纤维发生断裂而失去“粘接”效用,而引起整个材料结构的失效。

表3.2 树脂浇铸体的力学性能

项 目	892A树脂	500树脂	FE树脂	测试方法
	GB法	GB法	ASTM法	GB法
拉伸强度Mpa	67	65	69-76	55
拉伸弹性模量Gpa	3.3	3.2	3.4	3.8
断裂延伸率%	2.34	2.25	4-5	1.47
弯曲强度Mpa	129	115	110-124	130
弯曲弹性模量Gpa	3.68	3.61	3.7	4.49
冲击强度(无缺口)KJ/M ²	21.5	22.7	/	12
热变形温度℃	103	101	104-110	115
巴氏硬度	44	41	/	50

3.3 阻燃性能

为便于比较,对不加任何辅助阻燃添加剂的树脂浇铸体及树脂玻璃钢试样的阻燃性能进行了检测。具体见表3.3-1。

表3.3-1 树脂浇铸体及玻璃钢的阻燃特性

		892A树脂	500树脂	FE树脂	测试方法
浇铸体	氧指数OI (%)	28	29	28	GB/T2406
	水平法	FH-1级	FH-1级	FH-1级	GB/T2408
	垂直法	FV-0级	FV-0级	FV-0级	GB/T2408
玻璃钢	氧指数OI (%)	32	32	32	GB8924
	最大烟密度MSD	96.66	97.20	99.80	GB/T8627
	烟密度等级SDR	75.55	76.25	78.50	GB/T8627

表3.3-2 892FR树脂、玻璃钢阻燃性能

树脂品种	含胶量%	氧指数	水平法	垂直法	烟密度 (SDR)
892FR浇铸体	100	39	FH-1级	FV-0级	-
892FR玻璃钢	50	42	-	-	≤75

由上面测试结果可知：三种树脂均具有良好的阻燃性能。按国家标准，当阻燃材料用于室内时，SDR应≤75%，因此892A树脂的烟密度指标有待改进。如果添加少量阻燃协同剂和消烟剂，则上述指标会改善。表3.3-2是892A树脂添加少量阻燃协同剂和消烟剂后的阻燃性能。

3.4 耐腐蚀性能

3.4.1 浇铸体耐碱性试验：在10%NaOH沸腾状态下，经50h、100h期令浸泡，其重量变化率、巴氏硬度保留率、试样外观结果见表3.4.1

表3.4.1 耐碱性试验结果

期龄	指标	892A树脂	500树脂	FE树脂
50h	重量变化率%	+0.32	+0.41	-0.50
	巴氏硬度保留率%	90	88	69.7
	试样外观	无变化	无变化	表面有乳化现象
100h	重量变化率%	+0.53	+0.60	由于表面乳化，按标准规定试验不再继续进行。
	巴氏硬度保留率%	85	82	
	试样外观	无变化	无变化	

试验结果表明：892A树脂和500树脂具有较好的耐碱性能，而FE树脂的耐碱性相对较差。树脂耐碱性好坏与固化后树脂中的酯键含量和酯键的保护程度有关。892A树脂的主链骨架上不存在酯基和不饱和双键，且分子两端的酯基已被甲基所保护，表现出好的对碱的水解稳定性；而FE树脂由于采用富马酸改性，它在提高树脂固化交联程度的同时，酯键的含量也较892A树脂高30-40%，因此其耐碱性能是两个因素作用的综合结果，在高温下酯键水解化起到主要作用。

3.4.2 耐腐蚀性能

892A溴化环氧乙烯基酯树脂的分子结构同标准型环氧乙烯基酯树脂相近,只不过在双酚A基团上引入了溴元素,既保留其耐水和耐碱等抗水解能力,又因卤素的引入而可提高树脂的耐氧化性能。892A树脂玻璃钢能在下列推荐的条件下,安全使用。

介质	浓度%	推荐使用温度℃	介质	浓度%	推荐使用温度℃
盐酸	37	70	硫酸铜	电解液	100
	20	100	硫酸镍	电解液	100
氢氟酸	10	65	硫酸锌	电解液	100
	20	35	亚硫酸	10	50
铬酸	20	65	湿溴汽	ALL	40
硫酸	50	100	硫酸蒸汽	ALL	100
	70	80	湿氯气	-	80
硝酸	5	60	双氧水	35	65
	20	40	氢氧化钠	5	75
柠檬酸	All	100		50	85
次氯酸	10	70	氨水	20	65
	20	60	尿素	50	65
磷酸	100	100	次氯酸钠	15	65
醋酸	25	100	烟道气	-	120
	50	80	CCL4蒸汽	-	80
	75	60	甲醇	10	65

3.5 应用

我们认为该树脂由于具有优良的力学性能,优异的耐腐蚀性能和阻燃性能,并且加工工艺性良好,可大量用于FRP管道、烟囱或烟囱内衬材料,气体混合装置或易燃液体的处理设备,建材板材,防腐蚀树脂地坪及船舶用材。

3.5.1 蜂窝式导电玻璃钢电除雾器:

经扩大试验的FUCHEM-892A树脂产品,已成功应用于贵州某冶炼厂导电玻璃钢电除雾器,正常运营已两年多。电除雾器是硫酸生产中炉气净化工段的重要设备,电除雾器中的蜂窝式沉积电极由7根正六边型导电玻璃钢管组成,导电玻璃钢管的铺衬结构从内到外为:1层碳纤维毡;2层短切纤维条状毡;3层04玻纤布及1层玻纤表面毡。

3.5.2 新加坡某工程的阻燃玻璃钢风管:

在美国、东南亚等国家和地区,对纤维增强玻璃钢风管的阻燃要求较高,在设计和制作时均要求采用阻燃型树脂,该工程业主对892A树脂和其它2种化学阻燃型乙烯基树脂(分别产于美国、中国台湾),按ASTM标准对树脂的阻燃特性及其它力学性能进行了综合评价,最终认可并大量采用892A树脂。

4、结论

溴化环氧乙烯基酯树脂是一种综合性能优良的阻燃树脂,它扩大了乙烯基酯树脂的应用领域,同进口阻燃乙烯基酯树脂一样为我国耐腐蚀阻燃玻璃钢提供了一个新的优良品种。

摘要: 本文就增稠用乙烯基树脂的情况作了一简单的阐述, 包括树脂的增稠特性及相关因素进行表征, 对于乙烯基增稠的应用具有实际的指导作用, 同时也就乙烯基增稠材料的广泛应用作了介绍。

关键词: 乙烯基酯树脂 SMC/BMC 增稠 玻璃钢

1、前言

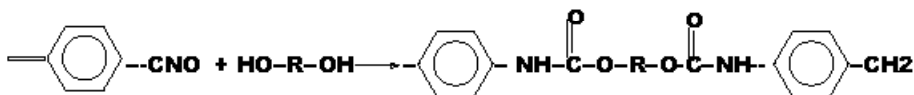
模压成型法 (compression molding, 即SMC/BMC) 工艺是目前国内外复合材料工艺的一种重要机械成型法, 其主要原因在于适用于高精度、结构复杂、外观要求高、可满足不同的应用要求的零件或制品的大规模生产, 而且过程可实现机械化、自动化, 产品的稳定性也就可再现性非常高。同时, 在近40年的研究开发工作, 使其应用的品种越来越大, 制造技术也日臻完善, 从初期的汽车工业扩大到各个工业领域, SMC及其制品的产量在发达国家已占复合材料产量的35-40%, 因此, SMC及其制品制造技术已经成为一个国家复合材料技术水平的重要标志, 而大力研发SMC/BMC制品也会给复合材料工业带来巨大的经济效益。

我国自60年代开始发展SMC/BMC技术, 技术及其应用也得到迅速发展, 但是对于树脂基体的应用目前也只能局限于通用不饱和树脂 (UPR) 上, 而随着SMC/BMC在一些高性能要求的制品中的应用拓展, 对于树脂基体的要求也得到相应的提高, 其中增稠用乙烯基树脂的应用就是一个值得关注的热点。

2、增稠用乙烯基树脂简介

作为一种高性能的不饱和树脂, 乙烯基树脂的增稠特性一直是各厂家研究的方向, 这是因为BMC/SMC的独特应用特性得到广大客户的认可, 尤其随着BMC/SMC在汽车零部件上的应用, 增稠型乙烯基树脂同时具有更好看浸渍特性和流变特性, 因此允许树脂在较低的压力下来模压制品, 乙烯基树脂能够较通用的不饱和树脂承受更高的冲击力, 并具有良好的抗蠕变性和抗疲劳性。这些零部件包括车轮、座椅、散热架、栅口板、发动机阀套等。当然, 增稠型乙烯基树脂能够广泛应用于电绝缘、工业用泵阀的制作、高尔夫球头等。

作为一种增稠用乙烯基树脂, 自然要求树脂具有以下的特点: ①与增强材料和填料的良好浸润性; ②初始的低粘度和快速增稠特性; ③良好的力学特性, 包括韧性和耐疲劳特性等; ④较长的存放周期; ⑤较低的固化放热峰和较低的苯乙烯挥发等。为了达到使用效果, 在乙烯基树脂的合成研究中, 原来较通用的方法是: 在乙烯基酯分子上引入酸性官能团 (羧酸), 再利用这些羧基与碱土金属氧化物 (如氧化镁、氧化钙等), 但这种方法增稠时间长, 一般需要几天时间, 况对含水量敏感, 在本文中主要讨论该种增稠方法的乙烯基树脂。现在也发展了另外一种方法, 即用聚异氰酸盐和多元醇反应以产生网状结构, 从而达到树脂的快速稠化, 该方法可适合于低压成型, 具有粘度控制稳定、对温湿度要求低、存放期长的特点, 同时制品的层间结合强度高的特点, 同时也可以带过量醇的低酸值树脂作稠剂。该方法的原理如下:



在模塑的乙烯基酯树脂复合材料, 期静态的物理性能稍优于聚酯树脂, 但其动态性能却明显优于通用的不饱和聚酯树脂材料, 这与一些SMC/BMC生产厂家有实际的借鉴作用, 之前一些在厂家在制得乙烯基树脂的SMC材料后, 发现性能上差别不是特别的明显, 但是成本上却相当提高, 因此认为乙烯基树脂SMC没有任何的应用场合等; 用乙烯基酯树脂的制的高强度片状模塑料 (HSMC) 在汽车领域中有广泛的用途。表2.1中给出了汽车用模塑料的一些物理性能。

表2.1 聚酯SMC和乙烯基高强度模塑料 (HSMC) 性能比较

组份 (%)	SMC	HSMC	HSMC(VER)
玻璃纤维	40	50	65
树脂	30	25	35
填料	30	25	0
拉伸强度 (MPa)	131	179	221
弯曲强度 (MPa)	296	345	428

3、乙烯基树脂的增稠特性

3.1 不同增稠剂的影响

乙烯基树脂的增稠特性是乙烯基树脂在SMC/BMC应用中的基础，由于乙烯基树脂不同于通用的不饱和树脂（该类型树脂均含有羧基，可以达到不同程度的化学增稠作用），一般乙烯基树脂是由环氧树脂与甲基丙烯酸通过开环加成化学反应而制得。它保留了环氧树脂的基本链段，又有不饱和聚酯树脂的良好工艺性能，它在适宜条件下固化后，表现出某些特殊的优良性能。但此时一般的通用型乙烯基树脂中是不含有羧基团，而基团是化学增稠的基础，所以增稠型乙烯基树脂的增稠特性就显的尤其重要。所以考察SMC/BMC用乙烯基树脂在加入增稠剂后的一些增稠特性是对于该类乙烯基树脂的一个重要指标。

用于化学增稠的增稠材料一般有4种：氧化镁、氢氧化镁、氧化钙（石灰）、氢氧化钙。增稠剂的用量一般为树脂和低收缩（波纹）添加剂之各的0.3-3%，这取决于增稠剂类型和树脂的活性，我们根据一些实际应用经验，选取不同增稠剂来测试不同的增稠效果，用量为树脂重量的3%。

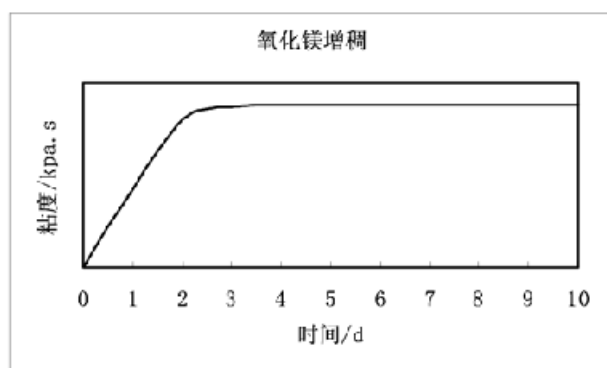


图3.1 氧化镁的增稠曲线

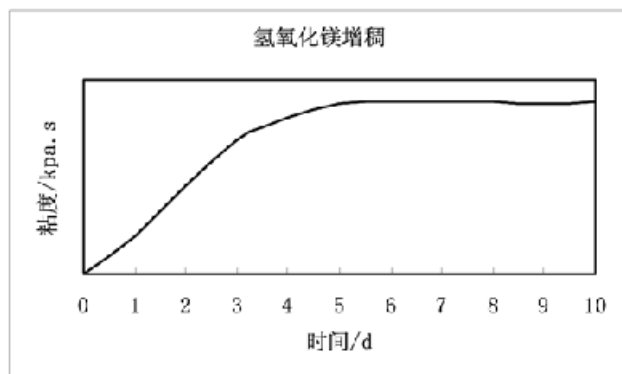


图3.2 氢氧化镁的增稠曲线

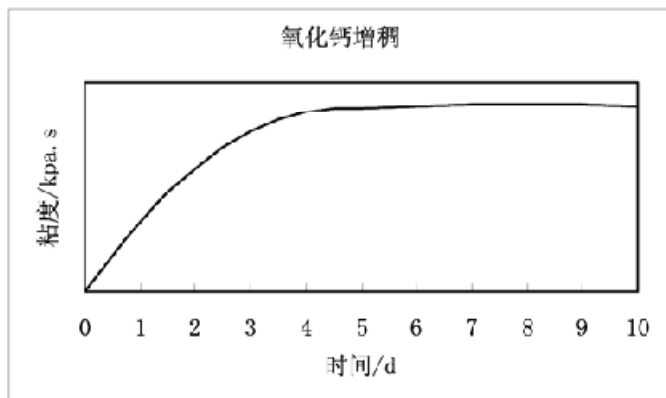


图3.3 氧化钙的增稠曲线

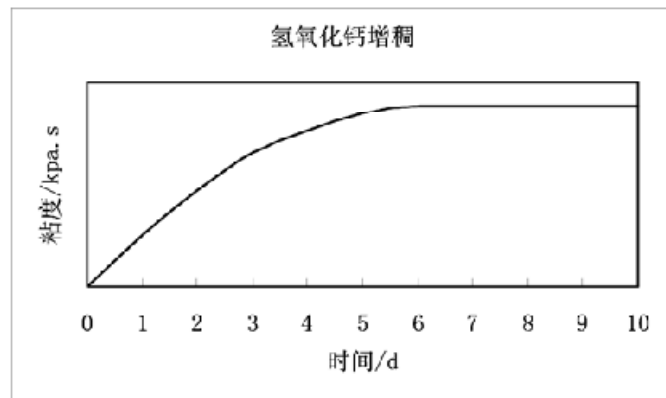


图3.4 氢氧化钙的增稠曲线

从以上图表中可以清楚的看出：氧化镁的增稠效果是最好的，一是早期的增稠效果速度比较快，但与有同等情况下的一些不饱和树脂的增稠相比，氧化镁的增稠特性也相对较慢一点，一般通用的不饱和增稠树脂在24-40小时左右即可达到粘度的稳定值，而乙烯基则要50小时以上；

但是应该指出的，在我们提供的增稠曲线中并不是绝对的而只是我们的实验室中的一种增稠表征，每个厂家在使用这种树脂制作SMC/BMC时，应该根据自己厂家的氧化镁、温度及湿度等进行再次试验，以确保其良好的加工性。

3.2 增稠剂的对增稠的影响

在众多的文献中，也指出：增稠的效果将受的增稠剂的尺寸、树脂的含水量和增稠剂的用量等因素影响。但由于条件受限，没法对增稠剂的尺寸进行测试和评估，所以一般厂家在使用树脂时，建议最好保持增稠剂的一致性，以免影响树脂增稠效果的重复性。

如前文所述，乙烯基树脂是环氧树脂的环氧键开环与甲基丙烯酸反应而成，不同于常规的不饱和树脂生产工艺，在乙烯基树脂的合成过程中，树脂的得率为100%，而不会产生水份，所以在保持原材料的干燥基础上，反应合成好的增稠乙烯基树脂是不含任何水份，这样只要保证其它外加组份的干燥，树脂的增稠效果就会得到保证。

但是增稠剂的用量会对乙烯基树脂的增稠效果产生明显的影响，我们选取了不同氧化镁的添加量，测试其不同的粘度增稠情况，具体见图3.5。

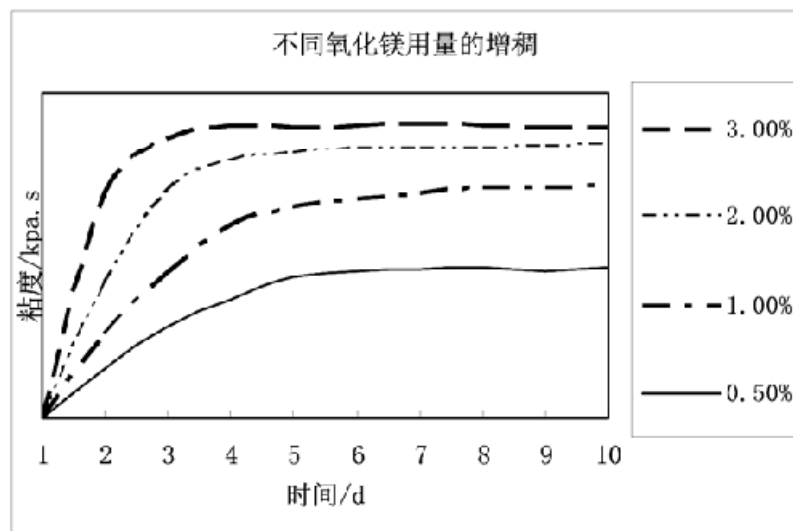


图3.5 不同氧化镁用量的增稠

所以，厂家在使用增稠乙烯基树脂，根据自己的需要进行配方设计，我们在大量的应用基础上给出一个参考配方（以树脂的重量比）：树脂（100份），氧化镁（1-3份），碳酸钙（60-100份），玻纤含量（20-40份），脱模剂（1-3份），另外根据产品的要求，加入不同量的LPA等添加剂。

4、增稠乙烯基的应用

增稠用乙烯基由于基于乙烯基树脂的相对于通用不饱和树脂更好的特性，赋予了一些广泛的应用，下面就结合国内外的一些成功应用以及玻璃钢（FRP）的发展进行一下总结：

4.1 汽车工业中的应用

汽车工业是SMC/BMC应用的一个重要领域，由于SMC相对于其它竞争性材料，具有高强、轻质、耐蚀以及与钢材相近的热膨胀系数的材料，所以在汽车工业中得到重要的应用。目前乙烯基增稠SMC/BMC在汽车中主要应用于发动机阀盖、前风挡、扰流器和灯罩等应用场合，因为相对通用不饱和树脂SMC/BMC而言，乙烯基树脂能够表现出更好的耐热性、动态疲劳特性等。同时，目前国外出现了碳纤维增强的乙烯基SMC/BMC材料，由于碳纤维材料的力学性能和轻质特点更加杰出，比如在克莱斯勒的VIPER汽车上就大量地应用了碳纤维增强复合材料，因为资料统计，汽车自重减轻100KG，百公里数油耗就可以减少0.7L，因此这不仅节省了汽车的油耗、节省了能源，也更有利于环境的改善。同时根据汽车工业应用的特点，出现了一种ZMC技术。

4.2 电气绝缘的应用

由于SMC/BMC材料的电绝缘性能、耐潮湿性和良好的机械物理性能，使SMC/BMC材料在电气、绝缘方面更有广泛的用途，在欧洲甚至超过了汽车工业中的应用。同时由于乙烯基树脂总体来说保持了环氧树脂的力学性能、耐热性能和绝缘特性，所以相对于通用的不饱和树脂，电气绝缘特性（包括介电特性、耐电压等）更为特出，所以在一些高要求的绝缘场合会得到更广泛地应用，包括音响部件、高速微电机上的部件等。

4.3 其它应用

乙烯基树脂增稠SMC/BMC在其它应用方面更具有厂宽的应用前景，包括运动器材、工业建筑、防腐蚀应用等，其中我们可以利用乙烯基树脂的良好耐候性，可以应用一些室外应用场合，尤其是现在如西北或高原铁道上的一些信号指示部件，这样会更能延长这些SMC/BMC的服役周期；也可以制作整体乙烯基模压阀门等。

摘要: 采用端羧基丁腈橡胶和丁腈橡胶进行增韧甲基丙烯酸型环氧乙烯基酯树脂, 并对其性能进行了表征

关键词: 橡胶、增韧、乙烯基酯树脂

1、前言

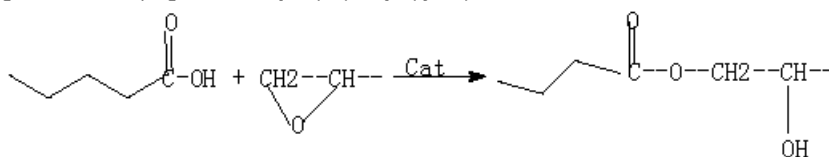
环氧乙烯基酯树脂 (EVER) 一般由甲基丙烯酸或丙烯酸与环氧树脂反应合成。它既具有不饱和聚酯树脂的室温固化性能, 又具有同环氧树脂相似的使用性能。尽管环氧乙烯基酯树脂的综合性能优于不饱和聚酯树脂, 但某些方面的性能, 如冲击韧性、延伸率还存在不能满足玻璃钢制品的受力、防介质渗漏的要求。国内在采用丁腈橡胶 (BNR) 增韧丙烯酸型环氧乙烯基酯树脂方面做了不少工作, 而对采用端羧基丁腈橡胶 (CTBN) 和丁腈橡胶 (BNR) 增韧甲基丙烯酸型环氧乙烯基酯树脂的研究报道甚少。

我们选用端羧基丁腈橡胶 (CTBN) 和丁腈橡胶 (BNR) 两种增韧剂来对两种甲基丙烯酸型环氧乙烯基酯树脂进行增韧性能的比较; 为便于对照, 仍采用端羧基丁腈橡胶 (CTBN) 和丁腈橡胶 (BNR) 对丙烯酸型环氧乙烯基酯树脂进行增韧性能的检测, 为增韧乙烯基酯树脂的应用提供试验依据。

2、实验部分

2.1 原理

通过共混方法在环氧乙烯基酯树脂中引入液体BNR, 固化后一般以颗粒状形式分布与树脂中, 在受外力作用时, 能有效地引发银纹并阻碍银纹发展成裂纹, 或通过剪切带的产生, 消耗大量的外部能量, 从而起到增韧的效果。而CTBN是一种活性增韧剂, 它利用CTBN的端羧基在催化剂存在下与环氧基团反应。由于在环氧乙烯基酯树脂的合成过程中键合了CTBN, 使EVER树脂韧性得到提高。



2.2 乙烯基酯树脂的品种及增韧后的代号说明。

本文所用乙烯基酯树脂由实验室自制, 端羧基丁腈橡胶 (CTBN) 和丁腈橡胶 (BNR) 均为工业品。

EM: 由E-51环氧树脂与甲基丙烯酸合成的乙烯基酯树脂 (EVER)。

EMF: 由E-51环氧树脂与甲基丙烯酸及富马酸合成的EVER。

EA: 由E-51环氧树脂与丙烯酸合成的EVER。

EM-CTBN: 由E-51环氧树脂与甲基丙烯酸、CTBN合成的EVER。

EM/BNR: 由EM树脂与液体BNR相混合的EVER。

EMF/BNR: 由EMF树脂与液体BNR相混的EVER。

EA-CTBN: 由E-51环氧树脂与丙烯酸、CTBN合成的EVER。

EA/BNR: 由EA树脂与液体BNR相混合的EVER。

2.3 试样制备

将丁腈橡胶配成苯乙烯溶液, 然后按不同的比例加入到EVER中, 混合均匀后浇注成待测试件。将端羧基丁腈橡胶和 (甲基) 丙烯酸与环氧树脂在催化剂存在下合成EVER并溶解于苯乙烯中, 浇注成待测试件。

引发剂MEKPO (9%) 用量2%, 异辛酸钴 (0.75%钴含量) 4%, 试件室温固化24hr, 80℃后固化2hr, 100℃, 2hr, 磨光至待测试样。并按GB标准要求进行检测。

3、结果与讨论

EM/EMF型树脂添加增韧剂后的性能

性能指标	纯EM	EM-CTBN (10%)	EM-CTBN (20%)	纯EMF	EMF/BNR (5%)	EMF/BNR (10%)	EMF/BNR (15%)
拉伸断裂延伸率%	1.80	2.35	1.81	1.97	2.41	3.93	1.47
拉伸强度Mpa	60.3	67.4	56.8	58	72.2	74.7	36.2
拉伸模量Gpa	3.68	3.52	3.39	3.4	3.54	3.08	2.99
无缺口冲击强度KJ/M ²	8.79	15.37	13.95	5.77	12.67	10.50	7.2
巴氏硬度	53	46	39	49	47	41	41
热变形温度℃	107.2	86.0	84.50	115	92.2	85.4	83.4

EA型树脂添加增韧剂后的性能

性能指标	纯EA	EA-CTBN (5%)	EA-CTBN (10%)	EA/BNR (5%)
拉伸断裂延伸率%	3.61	2.24	3.49	3.48
拉伸强度Mpa	80.1	67.2	66.1	80.4
拉伸模量Gpa	3.48	3.57	2.92	3.39
无缺口冲击强度KJ/M ²	17.47	19.94	15.31	19.31
巴氏硬度	46	40	34	39
热变形温度℃	85	70	64	73

在采用E-51环氧树脂与甲基丙烯酸合成EM树脂过程中引入了CTBN，利用CTBN中的羧基与环氧基团的化学反应使CTBN通过化学键进入树脂骨架中合成了EM-CTBN（10%含量）、EM-CTBN（20%含量）。这类树脂共混体系的相容性较好。我们发现含10%CTBN的EM树脂的拉伸断裂延伸率比纯EM树脂提高了30%，拉伸强度提高近12%，冲击强度提高了75%。随着CTBN含量的增加，浇注体的巴氏硬度逐步下降，热变形温度逐步降低，而含20%CTBN的EM树脂的性能不及纯EM树脂，可见采用CTBN化学增韧EM树脂性能应有一个适当的用量。

在采用E-51环氧树脂与甲基丙烯酸与富马酸合成的EMF树脂中添加了液体BNR，该类共混树脂凝胶前的相容性好，但凝胶固化后，则明显相分。检测表明，含10%BNR的EMF共混树脂的拉伸断裂延伸率比纯EMF树脂提高了96.5%，拉伸强度提高了28.8%，冲击强度提高了82%。巴氏硬度和热变形温度则随BNR添加量增加而逐步下降，当BNR添加量达15%时，树脂的性能（除拉伸强度外）均不及纯EMF树脂。

当我们采用E-51环氧树脂与丙烯酸和CTBN反应合成EA-CTBN树脂的检测中发现，CTBN并未对EA树脂的增韧提供帮助，反而使树脂的拉伸强度、拉伸断裂延伸率下降，为便于对比添加了5%BNR于EA树脂中，亦发现其性能未比纯EA有大的提高，同国内以前同类型乙烯基酯树脂采用BNR增韧的研究结论不同。究竟什么原因，有待进一步的研究分析。

4、结论

1、化学合成的EM-CTBN（10%）树脂的增韧效果较好；添加10%BNR于EMF树脂的共混体系中，具较明显的增韧性能。

2、CTBN和BNR对EA型树脂的增韧效果不明显。

摘要：本文主要介绍了一种新开发的特种树脂——乙烯基聚酯树脂。

关键词：乙烯基 应用 聚酯树脂

1、前言

目前，国内外的不饱和聚酯树脂和环氧乙烯基酯技术发展较快，种类繁多，包括最为常用的邻苯型树脂和间苯型树脂、环氧乙烯基酯树脂，但综观以上各大类不饱和树脂，用户在决定用于具体应用场合时的树脂选择并不多。一般情况下，选择邻苯型不饱和树脂或间苯型不饱和树脂用于常规的FRP制作，选用乙烯基酯树脂用于有高强度要求或耐腐蚀场合的复合材料制作，但是，乙烯基酯树脂的成本相对较高，在一些非耐腐蚀场合并有高力学性能要求的复合材料制作时，目前国内外客户只能选择环氧乙烯基树脂。近期上海富晨化工有限公司新研发推出了一种新型的高性能不饱和树脂，称乙烯基聚酯树脂(Vinyl Polyester Resin, 简称“VPR”), 该树脂综合了乙烯基酯树脂和通用不饱和树脂的特点，从而让用户有更多的选择。

2、乙烯基聚酯树脂(VPR)性能介绍

VPR乙烯基聚酯树脂是一种溶于苯乙烯液含有不饱和双键的特殊结构的不饱和聚酯树脂，VPR乙烯基聚酯树脂具有较好的耐蚀性能，优于间苯型不饱和树脂，力学性能与标准型环氧乙烯基树脂相当的，尤其是耐疲劳性能和动态载荷性能；另外，较通用树脂，VPR乙烯基聚酯树脂又具有良好的耐候性能，同时VPR乙烯基聚酯树脂又具有良好的玻纤浸润性能和工艺性能，适合于各种FRP成型工艺，包括纤维缠绕、拉挤、手糊、喷射等各种复合材料工艺。

2.1 VPR乙烯基聚酯树脂的基本树脂指标

VPR乙烯基聚酯树脂具有中低粘度的特点，与一般的间苯型不饱和聚酯树脂或环氧乙烯基酯树脂无异，表2.1中列出了VPR乙烯基聚酯树脂的常规指标。

表2.1 液体树脂的指标(25°C):

项 目	数 值	测试方法
外观	透明淡黄液体	
粘度 Pa S	0.50	GB7193.1-87
酸值mg KOH/g	13	GB2895-82
固体含量 %	60	GB7193.3-87
胶凝时间 min	13-30	GB7193.6-87
安定性	25°C 下6个月	

2.2 VPR 乙烯基聚酯树脂的力学性能

富晨系列VPR乙烯基聚酯树脂具有与乙烯基酯树脂相当的力学性能，具有良好的韧性和抗疲劳特性，更具有较高的延伸率，我们对目前常用的间苯型不饱和聚酯树脂与标准型乙烯基酯树脂进行了力学性能比较，表2.2中列出了有关性能比较表。

表2.2 树脂浇铸体物理特性比较（25℃）

项目	VPR-01	VPR-02	间苯（199）	环氧乙烯基
拉伸强度 MPa	70	80	64	82
拉伸模量 MPa × 10 ³	3.2	3.2	4.0	3.28
延伸率 %	3.5	4.5	2.4	4.8
弯曲强度 MPa	120	110	110	115
弯曲模量 MPa × 10 ³	3.7	3.6	3.5	3.7
Barcol硬度	40	45	40	40
热变形温度 ℃	105	100	115	105

2.3 VPR 乙烯基聚酯树脂的耐腐蚀性能

VPR乙烯基聚酯树脂能够提供与环氧乙烯基酯树脂相当的力学性能的同时，也具有良好的耐腐蚀特性，较通用的不饱和聚酯树脂更好的耐腐蚀特性，表2.3中列出了，VPR乙烯基聚酯树脂的几个常规耐腐蚀特性。

表2.3 VPR-01 乙烯基聚酯树脂的耐腐蚀特性

化学介质	浓度 (%)	建议使用温度 (℃)	化学介质	浓度 (%)	建议使用温度 (℃)
盐酸	10	70	丙酮	ALL	NR
氢氧化钠	5	40	乙醇	10	50
	40	35	四氯化碳	ALL	50
硝酸	10	30	氨水	ALL	40
氨水	20	40	干氯气	ALL	60
氯化钡	ALL	90	燃料油	ALL	80
硫酸	50	40	双氧水	10	40
氯化铁	100	50	机油	ALL	80
次氯酸	10	40	苯酚	ALL	NR
硝酸铝	ALL	70	铬酸钠	ALL	60
氯化铵	ALL	60	尿素	30	40

注：1. ALL—表示“100%浓度”或“饱和溶液”，NR—表示“不推荐”；
 2. 在玻璃钢制作时，尤其是耐碱场合及其它强腐蚀场合，应该进行后固化处理；
 3. 由于试验条件的局限，本公司只提供了常规化学介质的耐温数据。

3、乙烯基聚酯树脂（VPR）的应用

由于VPR乙烯基聚酯树脂的独特性能以及较为合理的成本，使该新型材料具有广泛的应用前景：

3.1 混凝土中的玻璃钢加强筋：

在常规的钢筋混凝土中，各种腐蚀性气体、腐蚀剂、防冻剂和盐等与钢筋接触后生锈膨胀，导致混凝土开裂减少了钢筋混凝土的使用寿命，在化工污染严重地区、海岸建筑、海洋结构件、水边码头的建筑物受到的腐蚀尤为严重。而玻璃钢钢筋混凝土是用玻璃钢代替普通钢筋来增强混凝土，从而大大的提高混凝土结构的综合性能和使用寿命。玻璃钢钢筋混凝土是近年来国外开发的一种新型建筑材料，展示了良好的发展前景和应用潜力，年增长率为15%。目前一般通过拉挤成型制作玻璃钢加强筋，其中较常用的基体树脂为环氧树脂和乙烯基酯树脂和一部分不饱和聚酯树脂，考虑到混凝土本身及一些介质的腐蚀性、经济性，以及玻璃钢加强的各种力学性能强度等，VPR乙烯基聚酯树脂是最佳的选择，VPR乙烯基聚酯树脂制作的玻璃钢加强筋除了优越的耐腐蚀性能外，还具有下述的优点：（1）整体性好，VPR玻璃钢钢筋混凝土能够承受剧烈的温差变化。因为玻璃钢钢筋混凝土的线膨胀系数相近，不会破坏整体构造。（2）抗震效果好，VPR玻璃钢轻质高强，可以减少建筑物的重量，减少地震造成的危害，节省建筑材料及基础建筑结构。（3）介电性能优越，玻璃钢是绝缘体，在高频电磁场中，玻璃钢不会如钢筋那样由于涡流效应而产生热量，导致热应力产生的混凝土开裂，另外玻璃钢是非金属材料，对于电磁波的发射、吸收没有影响，适合于非磁性环境要求的设备结构。同时玻璃钢钢筋混凝土轻质高强，易于搬运和安装，特别适合大跨度结构件等，除此之外，较普通钢筋混凝土，其隔音、隔热及减振等性能均更优越。

3.2 高压FRP制品的制作：

在一些油田的石油开采中等工业生产中，需要大量的纤维缠绕玻璃钢管道，由于在石油开采中，要考虑耐腐蚀性、耐高压性和耐温性等要求，目前常用的树脂为乙烯基酯树脂和环氧树脂，但VPR乙烯基聚酯树脂是一个更好的选择。结合高压FRP管道的应用要求，VPR乙烯基聚酯树脂具有以下特点：（1）耐腐蚀性能：油田的传输介质中含有氯离子等各种腐蚀介质，pH值一般介于6.2~8.3之间，同时一些油田如胜利油田处于滨海地区，土壤盐碱含量高，地下水位高，内外腐蚀均很重。而选用VPR乙烯基聚酯树脂就可以很好耐油田环境的腐蚀；（2）耐高压性：一般高压玻璃钢管线的正常工作压力要求达到24Mpa，而常规的通用不饱和树脂不可能达到该要求；（3）耐温性：油田中的输送介质的温度均较高，虽然就不同的阶段时的温度有所差别，但基本上能够达到65-75℃，而通用不饱和树脂在该温度下使用时，基体树脂易发生力学强度损耗、化学降解等，从而影响制品的复合强度，最后导致玻璃钢制品失效。

3.3 船舶制品：

玻璃钢船舶由于轻质、耐腐蚀和表面光洁等特点，而在各个国家得到大量推广使用。而选用VPR乙烯基聚酯树脂较通用树脂具有更高的耐温度性能、耐腐蚀性能、耐水性能和力学强度，不失为一种作为船舶制品的上佳的结构材料。我们对VPR乙烯基聚酯树脂按《玻璃纤维增强塑料耐水性试验方法》（GB2575-89）进行了耐水性试验，结果见表3.1，从以下的数据可以VPR乙烯基聚酯树脂具有良好的耐水性能。

表3.1 VPR—1乙烯基聚酯树脂耐水性试验

试验条件	结果
24小时25℃	增重0.015%
2小时100℃	增重0.43%

3.4 大型FRP产品制作:

目前由于玻璃钢制品的特点，在生产中得到大量的应用，如一些大型储罐、风能装置中的叶片等，国外一般在制作大型FRP储罐时，均会选择一种整体材料，即从结构树脂到耐腐蚀树脂均会选择乙烯基酯树脂，而在国内由于成本方面的因素，结构树脂会基本上选用通用树脂，在需要耐腐蚀的玻璃钢制品一侧用乙烯基酯树脂。厚度一般情况下为2-3mm，但这个结构可能会导致最后防腐的失效，这是因为由于作为结构层的通用树脂的强度不高或高温下的强度保留率不高，如在大型尺寸的整体玻璃钢储罐制作中，在高位液体盛放时，在储罐的下部，FRP壁受的内压是相当大的，采用通用树脂的情况下就容易出现失效，同时，若内侧的液体经常有排入或放出的情况下，FRP储罐承受的实际不是一种静态载荷，而更多情况下的是一种动态载荷，则就要求结构树脂的耐疲劳性能或韧性好，而VPR乙烯基聚酯树脂就能很好的满足这种技术要求，同时代替部分乙烯基树脂作为结构树脂可以节省成本。另外如大型的风机叶片的制作（大于20m的尺寸等），不仅要求树脂有较高的力学强度，又要求结构树脂具有良好的耐疲劳性能，VPR乙烯基聚酯树脂是一个良好的选择，同时VPR乙烯基聚酯树脂又较通用的树脂具有更好的耐候性。

3.5 耐疲劳FRP拉挤型材:

由于VPR乙烯基聚酯树脂良好的工艺性和耐疲劳特性，比较适合拉挤玻璃钢型材的制作，因为VPR乙烯基聚酯树脂可以提供最佳的力学强度和性能，而较乙烯基树脂更具有成本上的优势。

3.6 胶衣树脂:

另外，根据VPR乙烯基聚酯树脂的韧性特点，可以适合制作胶衣树脂，我们对VPR乙烯基聚酯树脂进行了耐沸水煮性能试验，结果如下：

表3.2 液体树脂的指标(25℃):

项目	煮沸时间	结果
丙二醇类胶衣	3d	表面呈微裂纹，失重
新戊二醇类胶衣	9d	表面呈微裂纹，失重
VPR乙烯基聚酯树脂	30d	表面良好

从上面的试验结果表明，VPR乙烯基聚酯树脂具有良好的耐水煮性能，适合制作胶衣的制作。

4、结论

从以上的介绍中可以看出：乙烯基聚酯树脂（VPR）不失为一种高性能的特种树脂，在复合材料领域值的推广。

摘要：通过对热固性树脂的热变形温度、马丁耐热、玻璃化转变温度、绝缘耐热等级以及耐腐蚀使用温度五个温度概念辨析，帮助人们在使用过程中理清头绪，正确选择树脂，有效应用于实际生产。

关键词：热固性树脂 热变形温度 马丁耐热 玻璃化转变温度 绝缘耐热等级 耐腐蚀使用温度

随着国民经济的发展，树脂基复合材料的应用越来越广，但是对于作为树脂基复合材料主体材料树脂的很多性能概念人们还是混淆不清，不能很好的利用各种树脂的特性为人们服务，特别是各种温度指标特性的了解。热固性树脂的温度指标很多，例如：热变形温度、马丁耐热、玻璃化转变温度、绝缘耐热等级、热扭转温度、脆化温度、失强温度等，我们在本文中就着重对树脂的热变形温度、马丁耐热、玻璃化转变温度、绝缘耐热等级以及耐腐蚀使用温度五个温度概念辨析，而对其它概念就不一一加以赘述，帮助人们在使用过程中理清头绪，正确选择树脂，有效应用于实际生产。

1、玻璃化转变温度

热固性树脂固化物均是线性非晶相高聚物，线性非晶相高聚物由于温度改变（在一定应力下）可呈现三种力学状态，即玻璃态、高弹态和粘流态（见图2-1）：

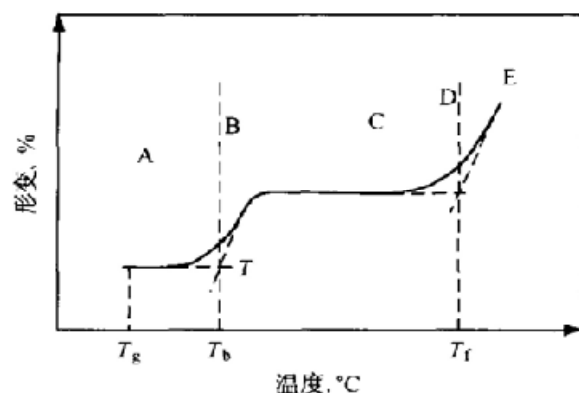


图2-1 线性非晶相高聚物形变的温度曲线

A-玻璃态；B-过渡区；C-高弹态；D-过渡区；E-粘流态；
Tb-脆性温度；Tg-玻璃化温度；Tf-粘流温度

当温度较高时，大分子和链段都能进行热运动。这时高聚物成为粘流态，受外力作用时，分子间相互滑动而产生形变；除去外力后，不能回复原状，所以形变是不可逆的，这种形变称为粘性流动形变或塑性形变，出现这种形变的温度称为流动温度 T_f ，这种状态成为粘流态（又叫塑性态）。如果把处于粘流态的高聚物逐渐降低温度。粘度也就逐渐增大，最后呈弹性状态，加应力时产生缓慢的形变，解除外力后又能缓慢地回复原状，这种状态叫高弹态。当温度继续下降，高聚物变得越来越硬，在外力作用时只产生很小的形变这种状态叫玻璃态。热固性树脂固化物是在玻璃态使用的，所以 T_g 愈高愈好，也是衡量树脂耐热性的一个指标。如：898高交联环氧乙烯基树脂的 $T_g=190^{\circ}\text{C}$ ，就具有高耐热性，在烟气脱硫工业中可以承受 200°C 的高温。

测量玻璃化温度常用的方法有：热机械分析法（TMA）、差热分析法（DTA）和示差扫描量热法（DSC）三种。它们的测试方法原理不同，因而测试结果相差较大，不能相比。

另外，经过退火（即加热后处理）的树脂制品，玻璃化温度会提高，这是由于制品的内应力经过退火升温已经消除了的缘故。

2、热变形温度和马丁耐热

2.1 热变形温度

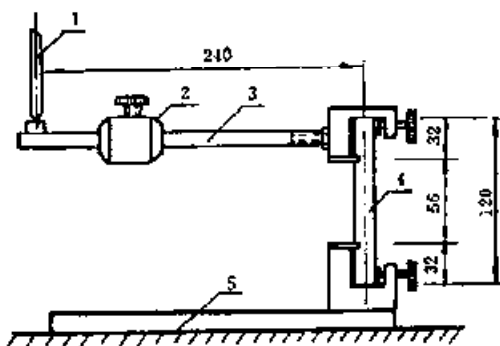
热变形温度（全称负荷热变形温度，英文缩写：HDT）是指对浸在 $120^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温的导热的液体介质中的一定尺寸的矩形树脂试样施以规定负荷（ $1.81\text{N}/\text{mm}^2$ 或 $0.45\text{N}/\text{mm}^2$ ），试样中点的变形量达到与试样高度相对应的规定值时的温度。需要注意：不同的负荷值所确定的热变形温度值是不同的，而且没有可比性，所以测定热变形温度值一定要指出所用规定负荷数值（即所采用的标准）。热变形温度是衡量塑料（树脂）耐热性的主要指标之一，现在世界各地的大部分塑料（树脂）产品的标准中，都有热变形温度这一指标作为产品质量指标，但它不是最高使用温度，最高使用温度是应根据制品的受力情况及使用要求等综合因素来确定。

测量热变形温度的标准很多，国内现在常见的有：中国国标（GB）、美国材料试验学会标准（ASTM）、国际标准化组织标准（ISO）、欧共体标准等，由于各标准所规定的测试方法、单位系统等有所区别，所以测试结果也有所不同的。例如：国外某知名品牌酚醛环氧乙烯基酯树脂产品热变形温度ASTM测试典型值： $149\text{--}154^{\circ}\text{C}$ ，GB实测值： 137°C ；898树脂GB实测值： 155°C 。

2.2 马丁耐热

马丁耐热试验方法是检验塑料（树脂）耐热性的方法之一。1924年由马丁提出，1928年正式用于德国的酚醛塑料检验。后来其他一些硬质塑料也使用该检验方法，在欧洲和原苏联使用比较广泛。1970年我国亦发布了该试验方法的国家标准，成为我国早期建立的塑料（树脂）试验方法国家标准中的一个，所以在我国使用历史很长。

马丁耐热温度是指试样在一定弯曲力矩作用下，在一定等速升温环境中发生弯曲变形，当达到规定变形量时的温度。测定马丁耐热温度的原理示意图见图1-1。



1-变形指示器 2-重锤 3-横杆 4-试样 5-底座；

图1-1 马丁耐热仪示意图

2.3 热变形温度与马丁耐热的辨析

热变形温度与马丁耐热都是检验塑料（树脂）耐热性的方法之一，但由于试验方法的本质区别，没有任何可比性，没有转变公式。

由于马丁耐热温度的测量是施加悬臂梁式弯曲力矩，操作不太方便；且施加的弯曲力矩数值较大，使很多塑料在加载后的初始挠度就十分可观，因而适用范围受到限制，一般多用于硬质塑料。另外，它使用空气作为传热介质箱体温度分布不均，对试样的传热慢，因而升温速度不宜过快。凡此等等，使这一方法在许多国家没有被采用，在我国也被逐渐的淘汰了。

所以在检验塑料（树脂）耐热性时，不能用马丁耐热与热变形温度比较。同时还要注意它们都不是塑料（树脂）的最高使用温度，塑料（树脂）的最高使用温度应根据制品的受力情况及使用要求等因素来确定。另外，热固性树脂经过退火处理，也就是我们日常所说的加热后处理，会使热变形温度和马丁耐热升高，一般退火处理可以使热变形温度提高 10°C ，这就说明在日常使用热固性树脂时加热后处理还是很必要的。

3、耐腐蚀使用温度

由于树脂玻璃钢与金属材料相比，重量轻、比强度高、耐腐蚀性好、耐瞬时超高温性能好以及比金属材料低廉的价格，因此在相关领域中得到应用。如8mm的普通碳钢在浓度为0.1%的二氧化硫潮湿环境中，只需1-3个月即可腐蚀透，而6mm 890树脂防腐蚀层的玻璃钢制品则可保持10年的使用寿命。所以各种树脂基复合材料广泛的应用于各种防腐场合，特别是重防腐场合。这就涉及了一个重要的概念：耐腐蚀使用温度。

耐腐蚀使用温度一般是指树脂在特定环境（特定腐蚀介质，特定的腐蚀介质浓度）中，树脂产品所能承受的最高使用温度。这个温度区别于热变形温度、玻璃化转变温度和绝缘耐热等级，例如：898乙烯基树脂热变形温度155℃、玻璃化转变温度190℃、绝缘耐热等级C级（中国标准），湿法脱硫工艺中，混合气体在进口的温度在160-200℃左右，系统中的部件又要承受瞬间的温度交变，潜在的热破坏和产生的强腐蚀性副产品。表2.1是898树脂耐腐蚀使用温度表的节选。

表3.1 898树脂耐腐蚀使用温度表（节选）

化学介质	浓度 (%)	建议使用温度 (°C)	化学介质	浓度 (%)	建议使用温度 (°C)
盐水，脱氯	100	120	双氧水	35	65
盐酸	37	110	湿氯气	-	110
盐酸	20~36	80	硫酸	50~70	80
盐酸	<20	80	硫酸	<50	100
硝酸：盐酸	10：10	95	烟道气	-	175
烷基苯磺酸	90	80	ClO ₂	-	80
氢氧化钠	50	80	四氯化碳	100	80
乳酸	100	110	硝酸烟气	60	80
三甘醇	100	80	磷酸	100	105

从上面的表格不难看出，耐腐蚀使用温度总要有个特定的介质使用条件，没有介质使用条件的耐腐蚀使用温度不成立。而在不同的介质条件中，同种树脂的耐腐蚀使用温度通常不同。这也就要求选用防腐树脂时，一定要注意腐蚀介质条件。但是，目前市场上存在着一些不科学的说法，甚至还直接写在树脂产品的说明书中，例如：“树脂使用温度为多少度；本树脂耐腐蚀使用温度为多少度；热变形温度是多少度耐腐蚀使用温度就是多少度。”这种种说法都没有科学依据的，是对树脂耐腐蚀使用温度的误解，是树脂使用的误区。我们要在树脂使用过程中，屏除这些误导，正确运用树脂的特性。

玻璃钢在高温下的性能会急剧下降，其中玻璃钢的临界使用温度 (T_c)是判断玻璃钢能否在长期高温下工作的重要依据，一般情况下T_c<HDT-20℃，而玻璃钢如作为非结构层的防腐层使用时，防腐树脂的最高使用温度不能超过树脂的T_g。

4、绝缘耐热等级

4.1 概述

作为绝缘材料的树脂高聚物除了要有良好的机械性能和介电性能外，还要求具有良好的耐热性。例如用于航空，火箭上的塑料安装线，一般要在350℃下工作，有的甚至要求耐受500℃的高温，但飞行进入同温层后气温骤然降到-70℃左右，此时温度的冲击对材料是一场严峻的考验。所以良好的耐热性，不但要求耐高温，而且要求

能耐受温度的冲击。所谓耐热性，就是材料短时或长期处于高温下以及处于急速的温度变化下，能保持其基本性能而正常使用的能力。

耐热性按照材料受高温作用的时间的长短又可分为短时耐热性(简称耐热性)和长期耐热性(又称热老化性能)。短时耐热性和热老化性能是两个截然不同的概念，不能混淆。短时耐热性是指材料在高温下是否出现软化、变形、分解等现象或材料在热态下性能指标的变化，通常以 T_g 、 T_f 、 T_m 、 T_d 等表示。长期耐热性是指树脂高聚物处于一定工作温度下能否获得预期寿命，通常以绝缘材料的耐热等级、温度指数来表示。

通常温度指数是根据标准老化试验规定的寿命值求出的。所以温度指数与软化点等耐热性指标的含意是不同的。材料能否在某温度下使用，不仅短时间内不能有显著的性能改变(如不变软、不着燃、介电性能无明显下降等)，而且在长时间内也不至于产生不应有的性能变化。因此，如欲确定材料的使用温度，必须同时测定短时耐热性和热老化性能。一般先测短时耐热性，在短时耐热性能满足使用条件的情况下，进一步做热老化试验，评定其温度指数，但在绝缘技术中着重的是长期耐热性。

4.2 长期耐热性——绝缘耐热等级

绝缘材料的热老化性能长期以来是以耐热等级表示的，我国现行的耐热等级如下：

耐热等级	Y	A	E	B	F	H	C
最高允许工作温度 $^{\circ}\text{C}$	90	105	120	130	155	180	>180

这里的最高允许工作温度不等于短时耐热指标，例如：902树脂热变形温度 82°C ，耐热等级为F级；890树脂热变形温度为 135°C ，耐热等级为H级。

由于耐高温材料的发展，国外又提出了另一种耐热等级：

耐热等级	O	A	B	F	H	220	C
最高允许工作温度 $^{\circ}\text{C}$	90	105	130	155	180	220	>220

由于这种耐热等级的名称不能反映绝缘材料最高允许工作温度，给生产和研究工作带来很多不便。因此，有人建议以最高允许工作温度代表耐热等级，即将上述各耐热等级，迳直称为90级、105级、……220级等，显然这种耐热等级的名称更直观，也更科学。

这种分级系统的含意是指某一绝缘材料适用于相应耐热等级的电机、电器。但实际上，一台电机或电器中的不同绝缘部位并不都在最高设计温度下运行，所以应根据电机或电器各部位的实际温度选择相应的耐热等级的绝缘材料，组成绝缘系统，以充分发挥材料的特性，提高经济合理性。因此绝缘材料的传统耐热等级显然不适应这种组合绝缘系统的需要。现在采用温度指数和耐热概貌来表征绝缘材料的长期耐热能力，由于同一材料用不同的性能作为衡量热老化寿命的参数可以得到不同的温度指数和耐热概貌，这样，就可以把电机或电器的耐热等级与单一绝缘材料的耐热能力有效地区别开来。

5、综述

温度是与生产息息相关的指标，通过以上对树脂的热变形温度、马丁耐热、玻璃化转变温度、绝缘耐热等级以及耐腐蚀使用温度五个温度概念辨析，我们可以清楚地看出几个温度指标的物理意义，有效的利用它们的特性，更好的为实际生产服务。

摘要：本文就乙烯基酯树脂在低温下的性能作一探讨。

关键词：低温性能 乙烯基酯 应用

1、前言

由甲基丙烯酸与环氧树脂进行开环酯化反应而得到的产物称之为乙烯基酯树脂，其工艺性能和饱和聚酯树脂相似，化学结构又和环氧树脂相近，并且由于乙烯基酯树脂较通用型不饱和树脂的酯键含量为低，故具优良的力学性能和耐腐蚀性能。目前正作为一种性能优良的耐腐蚀树脂在化工防腐蚀设备和工程中得到广泛应用，因此许多玻璃钢制作厂家和树脂生产厂家，对乙烯基酯树脂尤其是高温下的耐腐蚀性能和其它性能进行了较多的研究和试验，而对乙烯基酯树脂的低温性能研究甚少，实际上乙烯基酯树脂在低温下的应用也是较为广泛的：如大型风力发电装置的玻璃钢叶片、卫星天线罩等，这些装置运行对树脂的低温性能要求相当高。室外风力设备的叶片有较长的一段时间运行于-40℃的低温环境中；而在轨道运行中的卫星，更处于高低温（-80~80℃）交变的环境中。近期正值乙烯基酯树脂成功应用于某气象卫星，其中就涉及到低温性能，本文就乙烯基酯树脂的低温性能作一探讨。

2、树脂的低温性能

树脂在低温下的稳定性称为耐低温性或耐寒性，通常以耐寒温度表示。如以寒冷地区的室外为对象，则要求树脂能耐-30℃~-40℃低温。若要使用于超低温如空气分离或低温下的振动设备，则要求更高。以上这些应用均对乙烯基酯树脂的耐低温性能提出了较高的要求。研究树脂包括乙烯基酯树脂的耐低温性具有实际意义。

在低温条件下，乙烯基酯树脂的各项性能发生了较大变化，表2.1中列出了乙烯基酯树脂的各项性能的变化情况。

表2.1 乙烯基酯树脂的低温性能变化趋势

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
冲击强度	增大或下降
收缩率	增大

随着温度的降低，乙烯基酯树脂中的分子无规则热运动减慢，结构趋于有序排列；树脂将会发生收缩，柔性越好收缩越大，同时树脂伸长率会下降，而拉伸强度和弹性模量将增大，弯曲强度也会增加，树脂呈现脆性倾向。

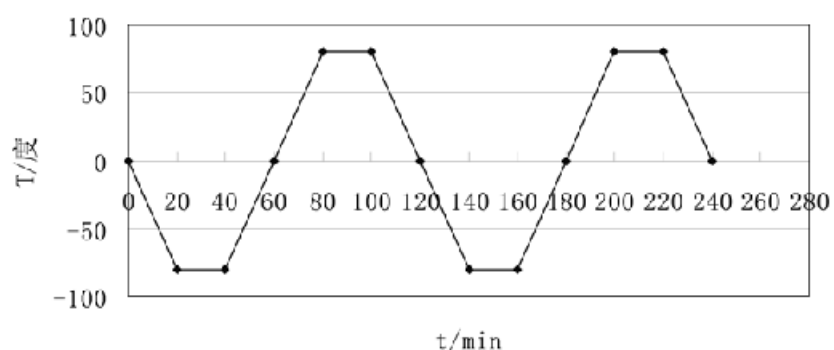
乙烯基酯树脂的耐寒性与材料在低温下变硬变脆有关，常用脆化温度（T_b）来表示。工程上常把在某一低温下，树脂受力作用时，只有极少变形就产生脆性破坏的这个温度称为脆化温度。T_b温度取决于树脂的种类与

结构，一般情况下，分子量大，耐寒性好， T_b 低；分子间的作用力或交联密度增大会使 T_b 上升；分子间隙大，自由体积比例大，耐寒性好。但 T_b 温度受测试方法的影响较大，因此 T_b 温度在实际应用中很少用于表征树脂的耐低温性，尤其是乙烯基酯树脂之类的热固性树脂。乙烯基酯树脂一般情况下按《纤维增强塑料高低温力学性能试验准则》（GB9979-88）或《塑料高低温物理性能测试的推荐实施方法》（ASTM D579）来进行试验，以考察树脂的耐低温性能。

3、乙烯基酯树脂的测试结果

参照相关标准对乙烯基树脂的耐低温性能进行了测试，并结合产品实际应用，作了交变温度试验（-80~80℃，温度变化率4℃/min，循环周期120/min）见图1：

图1 高低温循环试验



经10个循环周期试验，乙烯基树脂玻璃钢试板无裂纹、发白、脱胶、鼓泡等老化现象，证明树脂耐高低温交变性良好；同时对玻璃钢层合板在低温下的力学性能进行了测试，并与常温下力学性能进行了比较，如表3.1。

表3.1 乙烯基酯树脂的低温下力学性能

温度 (℃)	24℃	-80℃
拉伸强度Mpa	204.0	220.0
拉伸模量Gpa	13.3	13.9
弯曲强度Mpa	230.0	281.1
弯曲模量Gpa	8.5	9.0

*铺层结构：1层短切毡+1层04布+1层短切毡+1层04布+1层短切毡

4、乙烯基酯树脂在低温下的应用

4.1 如前文所言，乙烯基酯树脂制作的卫星天线罩部件，在太空轨道运作中，所应承受的低温达到-80℃。

4.2 目前引人注目的清洁能源--风能发电设备中，由于采用玻璃钢（FRP）叶片，在室外尤其是处于高纬度地区，一到冬季，要经受近3-4个月的低温恶劣天气，其运作时的温度为-40℃。



特
性
篇

理 化 研 究

摘要：本文论述了环氧乙烯基酯树脂在风电叶片制造、黏合剂、模具等方面具有的比较优势，讨论了环氧乙烯基酯树脂在风电叶片生产中的工艺性。重点探讨了环氧乙烯基酯树脂在国内风力发电叶片行业中代替或部分替代环氧树脂的应用可能性。

关键词：环氧乙烯基酯树脂、风力发电叶片、真空灌注工艺、可行性。

1、前言

风能作为一种清洁的可再生能源，越来越受到世界各国的重视。中国风力发电产业发展迅速，成为继欧洲、美国和印度之后的全球风力发电主要市场之一。从2003年到2008年，中国风电装机容量快速增长：累计装机容量从2003年末的56.7万千瓦增加到了2008年末的1324.22万千瓦，增加了22.3倍，而2010年新增装机有可能突破1600万千瓦。中国正逢风电发展的大好时机，风电设备市场需求增加。除了风电设备整机需求不断增加之外，叶片等风电设备零部件的供给能力仍不能完全满足需求，市场需求潜力巨大。

但以如此之在的基数水平，2011年很难再现前几年的翻番式增长，预计中国风电在今后相当长的一段时间内保持年均新增1500万千瓦左右的发展规模。装机规模增长率的下降势必带来竞争的加剧和结构的调整，不论是下游的开发商还是上游的设备制造企业都面临着增长的挑战。应对之策唯有实现增长方式的转变：由关注数量和速度转向质量和效率，而对于上游设备制造生产厂家，对于技术的创新和探索尤为重要。

而对于目前风电行业中使用的复合材料而言，材料与工艺是两个最为重要的因素。本文拟就其中的应用领域，探讨一下环氧乙烯基酯树脂在风电行业制造中的应用可行性。

环氧乙烯基酯树脂（又俗称“乙烯基酯树脂”）是继酚醛树脂、不饱和聚酯树脂、环氧树脂之后于上世纪60年代问世的新型热固性树脂。环氧乙烯基酯树脂是由环氧树脂与甲基丙烯酸通过开环加成化学反应而制得。它保留了环氧树脂的基本链段，又有不饱和聚酯树脂的良好工艺性能，它在适宜条件下固化后，表现出某些特殊的优良性能，又可称之为不饱和环氧树脂。从环氧乙烯基酯树脂的分子结构可以推测它兼具不饱和聚酯树脂和环氧树脂的优点。环氧乙烯基酯树脂从它面世起就逐步进入了环氧树脂的应用领域，最初作为耐腐蚀树脂，到上世纪末环氧乙烯基酯树脂已成为防腐领域的首选树脂。随着环氧乙烯基酯树脂的性能改善和对其认知水平的提高，环氧乙烯基酯树脂逐渐应用到各个复合材料行业，包括游艇、运动头盔等各种特殊行业，自然而然，随着风电行业的发展，环氧乙烯基酯树脂在风电行业也得到应用或推广。下面就环氧乙烯基酯树脂在风电行业的已应用或可能应用到的几个领域进行可行性探讨。

2、风电叶片制作用基材

风力发电装置最关键、最核心的部分之一是叶片。叶片设计和采用的材料决定了风力发电装置的性能和功率，也决定了风力发电机组的成本。风力发电叶片占风力发电整个装置成本的20%左右，制造叶片的材料和工艺对其成本存在着决定性影响。因此，材料的选择、制备工艺优化对风力发电叶片十分重要，因为目前国内一些叶片生产商均是以成本定价的。

风力发电叶片用的材料根据叶片长度不同而选用不同的复合材料，目前最普遍采用的是玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂、玻璃纤维增强环氧树脂，并局部采用玻纤或碳纤增强环氧树脂作为主承力结构。

目前国内一般较小型的叶片(如22m长)选用量大价廉的E-玻纤增强塑料，树脂基体以不饱和聚酯树脂为主；而较大型叶片(长度42m以上)的结构设计则需要使用碳纤维复合材料(CFRP)或碳纤维(CF)与玻璃纤维(GF)的混杂复合材料，采用真空导入生产工艺(VIP)，而树脂基体则以环氧树脂为主，由此使得原材料成本大幅度上升。而投资的增大，又将影响到最终的发电成本。寻找大叶片生产原料成本降低的实现途径，一直是研究人员追

求和努力的方向。寻求高性能的环氧乙烯基酯树脂代替或部分代替价格昂贵的环氧树脂则不失为一条新路。尤其是在目前国内叶片制造中占主导地位的真空气导入工艺领域。

2.1 可行性

用环氧乙烯基酯树脂替代环氧树脂优势之一是可降低叶片原材料成本。据分析统计，环氧树脂叶片的成本占整个发电装置成本的20%~30%，而采用环氧乙烯基酯树脂代替环氧树脂后，环氧乙烯基酯树脂目前的价格约为30元/千克，环氧树脂约为40元/千克，仅叶片材料的更换就能减少约10%的总成本，叶片主材更换后，胶衣等表面涂层配套产品也会相应改变，带来的节约效果同样可观。据亚什兰性能材料公司的研究人员称，环氧乙烯基酯树脂与环氧树脂相比，能提高风叶制造的经济性和速度。亚什兰性能材料公司全球风能技术负责人Kevin Lanbrych最近做出该项研究的报告。成本和速度是该研究强调的两大优点。据Lanbrych称：“当你把环氧叶片和环氧乙烯基酯叶片在制造中的经济性对比时，就会发现制造商每片叶片可节约25%~30%。”

用环氧乙烯基酯树脂替代环氧树脂的另一优势，即工艺性好。环氧乙烯基酯树脂可以在不改变原环氧树脂成型结构设计的基础上，直接替换环氧树脂。与此同时环氧乙烯基酯树脂与另一叶片主要用材的不饱和聚酯树脂相类似，可借鉴现有不饱和聚酯树脂制造叶片的成熟工艺。

用环氧乙烯基酯树脂替代环氧树脂的第三个优势，无需进行后固化等处理，降低能耗。另外，模具成本在叶片生产中所占比例很高，在更换材料后，由于无需进行后固化等处理，将大大提高模具使用效率，相应的模具投资成本将下降。以1.5mw的叶片为例，采用环氧树脂为基材生产一片叶片约耗时两天，而用环氧乙烯基酯树脂只要一天。据Ashland公司报道：其最新开发的Derakane 601-200环氧乙烯基酯树脂经过基本测试，该树脂相比于灌注方式生产风机叶片的环氧树脂，可使循环次数增加25%。

此外，环氧乙烯基酯树脂与环氧树脂的机械力学性能，抗疲劳、刚度等各项性能指标接近，在与纤维增强等材料经合理匹配后的复合材料性能指标并不低于环氧体系的复合材料，可完全满足设计要求。

同时，在一些高纬度地区，一到冬季，要经受近3-4个月的低温恶劣天气，其运作时的温度为-40℃。因此材料的耐低温特性是一个要考虑的重要特性之一，而在低温条件下，环氧乙烯基酯树脂的各项性能发生了变化，表2.1中列出了环氧乙烯基酯树脂的各项性能的变化趋势。

表2.1 环氧乙烯基酯树脂的低温性能变化趋势

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

总之，风能发展到今天，成本上的压力一直是该行业面临的困扰。环氧乙烯基酯树脂虽然在成本，工艺性，生产效率等方面有很大优势，但其应用开发目前还处于初级阶段，国内外企业正在积极开展环氧乙烯基酯树脂在叶片上的应用研究。受各种因素制约，真正大范围的商业化生产尚需时日。不过，丹麦艾尔姆玻璃纤维制品有限公司、中航惠腾公司等多家叶片生产企业已经开始考虑或着手应用环氧乙烯基酯树脂。用性价比更高的环氧乙烯基酯树脂逐步取代目前广泛采用的环氧树脂，将成为未来风力发电叶片的发展趋势。

2.2 叶片真空导入专用环氧乙烯基酯树脂的特点

目前，国内市场上已出现了叶片真空导入专用的环氧乙烯基酯树脂，如Derakane601-200、Atlac2278和FUCHEM8202等，他们的共同特点是：

- 1) 低粘度：25℃时，在100-200 mPas;
- 2) 长凝胶时间：60-180 min;
- 3) 低放热峰：25℃时，固化放热峰可控制在70-120℃之间；
- 4) 好的拉伸、弯曲强度；
- 5) 热变形温度在100-110℃之间；
- 6) 较低固含量：固体含量基本在60%左右；

这些特性基本满足了叶片真空导入的工艺要求，但由于较低的固体含量，使树脂固化后的收缩率将增大。如果工艺不匹配，将会对成型后的叶片产生较大的变形和收缩应力，对叶片质量将是个隐患。目前市场上的VER树脂具有低收缩和低苯乙烯含量的特点，但国内一些厂家为了满足真空导入工艺的要求，通过加入大量的苯乙烯来降低树脂粘度，这样的树脂分子架构设计是值得商榷的。FUCHEM8202环氧乙烯基酯树脂（固体含量可达65%）在满足真空导入的工艺要求基础上，将树脂的收缩率下降了2/3，有效弥补了低固含环氧乙烯基酯树脂的不足。同时经检测其各种性能与国外类似产品相近，FUCHEM 8202的各类增强材料制作成玻璃钢测试性能见下表。

表2.2 单向布（530g/m²，5层，2.7mm厚）

	FUCHE 8202	测试方法
拉伸强度	489 MPa	GB/T 1447-05
模量	27.09GPa	GB/T 1447-05
延伸率	2.0 %	GB/T 1447-05
泊松比	0.34	GB/T 3354-05
弯曲强度	924 MPa	GB/T 1449-05
模量	24.6 GPa	GB/T 1449-05
树脂含量	41.4%	GB/T 2577-05
短梁剪切	55.4MPa (层间破坏)	JC/T773-82

表2.3 ±45° 玻纤布（玻纤布730g/m²，4层，2.8mm厚）

	FUCHEM 8202	测试方法
拉伸强度	285 MPa	GB/T1447-05
模量	20.0 GPa	GB/T1447-05
延伸率	1.9%	GB/T1447-05
泊松比	0.27	GB/T3354-05
弯曲强度	457 MPa	GB/T1449-05
模量	16.1 GPa	GB/T1449-05
树脂含量	42.2%	GB/T2577-05
T型层间剪切	30.4 MPa	GB/T1450.1

表2.4 0-90° 复合毡 (复合毡1050/m², 2层, 3.0mm厚)

	FUCHEM 8202	测试方法
拉伸强度	160 MPa	GB/T1447-05
模量	13.1 GPa	GB/T1447-05
延伸率	1.5%	GB/T1447-05
泊松比	0.38	GB/T3354-05
弯曲强度	567 MPa	GB/T1449-05
模量	13.8 GPa	GB/T1449-05
树脂含量	50.7%	GB/T2577-05
T型层间剪切	37.7 MPa	GB/T1450.1

注：上述测试时，样品制作时采用10%MEKP和0.6%Coalt固化系统，加入量：固化剂1%，促进剂0.2%，室温固化24 hr后，再加热固化：80℃ 2hr, 120℃ 2hr;

2.3 RTM用环氧乙烯基树脂

传统复合材料风力发电机叶片多采用手糊工艺 (Hand Lay-up) 制造，因此手糊工艺生产风机叶片的主要缺点是产品质量对工人的操作熟练程度及环境条件依赖性较大，生产效率低和产品的而且产品质量均匀性波动较大。特别是对高性能的复杂气动外形和夹芯结构叶片，还往往需要粘接等二次加工。因此，目前国外的高质量复合材料风机叶片往往采用真空导入工艺、RTM、缠绕及预浸料/热压工艺制造。尤其是RTM工艺适宜中小尺寸风机叶片的中等批量生产 (5,000 – 30,000片/年)；

RTM工艺属于半机械化的复合材料成型工艺，对工人的技术和环境的要求远远低于手糊工艺并可有效地控制产品质量。RTM工艺特别适宜一次成型整体的风力发电机叶片 (纤维、夹芯和接头等可一次模腔中共成型)，而无需二次粘接。与手糊工艺相比，不但节约了粘接工艺的各种工装设备，而且节约了工作时间，提高了生产效率，降低了生产成本。

因此采用复合材料RTM树脂传递成型工艺技术替代风力发电机叶片手糊制造工艺，具有生产效率高、产品质量好、力学性能强等特点。该技术的应用可基本解决目前手工糊制叶片制造工艺中存在的技术和质量问题。目前国内一些厂家采用环氧乙烯基酯树脂成功地批量制作中小型风机叶片或独立机组叶片。

3、叶片的粘接与修补

风机叶片成型可供选择的工艺有：手糊、模压、预浸料辅放、拉挤、缠绕、树脂传递成型 (RTM) 和真空导入工艺。目前主要使用两种：即手糊和真空导入。对于大型风机叶片制作比较理想的是采用真空灌注成型工艺。

在手糊工艺中，一般采用不饱和聚酯树脂 (UPR) 作为基材，在两半叶片制作完毕后再对两半叶片进行拼接或粘接，这样就存在着对叶片间的粘接技术要求。国内在2005年叶片市场刚起步时，国内的一些大型主流叶片制造厂家就成功应用了FUCHEM8811AT环氧乙烯基酯树脂用于0.75MW、1.2MW叶片的粘接，而这些采用FUCHEM8811AT环氧乙烯基酯树脂粘接剂的叶片已历经了多年的应用考验。FUCHEM8811AT粘接剂为以低收缩环氧乙烯基酯树脂为主要成份并加入一些功能性助剂的高触变黏稠混合物，目前市场上也有类似的产品，如6100、FI-184、ENGUARD6200等。当时保定一厂家测试了大量的国内外材料 (包括不同厂家的环氧乙烯基酯树脂类或环氧类粘接剂)，据该厂家的测试结果显示，8811AT树脂的粘接性能完全不逊色于环氧树脂类粘接剂，但8811AT粘接剂却存在一个明显的优点：在室温固化自然条件下有更好的固化度，多次测试结果表明在室温固化自然条件下经放置14天后，粘接剂的理化特性可达到98%左右的理想值，这也是当时该厂家选用该粘接剂的一

个主要原因。而在手糊制作工艺中，厂家一般情况下很难采用加热等方式对大尺寸的叶片进行后固化处理，这样881AT粘接剂就显示了其较其它粘接剂更好的技术可取性。

这类环氧乙烯基酯树脂可用于粘接不饱和聚酯树脂基材类叶片，具有优良的韧性和热稳定性，在制作过程中具有低放热峰和超低收缩的特性，并具有良好的操作工艺性，可广泛应用于风机叶片等到粘接，一次可成型厚度达15mm，并可适用于机器操作。表3.1是粘合剂的固化典型值：

表3.1 环氧乙烯基酯树脂粘合剂的固化典型值

项 目	数 值	测试方法
拉伸剪切强度 MPa	≥4.0(FRP-FRP)	GB/T7124-2008
拉伸强度 MPa	40	GB2568-95
拉伸模量 MPa × 10 ³	3.2	GB2568-95
延伸率 %	2.6	GB2568-95
冲击强度（无缺口）KJ/M ²	11	GB2571-95
Barcol硬度	36	GB3854-83
邵氏硬度D（4小时后）	60	GB/T2411-2008
热变形温度 ℃	80±5	GB1634-89
线膨胀系数 ℃ ⁻¹	6.0*10 ⁻⁵	GB/T2572-2005
线性收缩率%	≤0.20	GB/T50590
吸水率（7d）mg	30	GB1460-78

注：固化条件：2%的固化剂（Butanox M-50），室温固化24小时，50℃下固化24小时。

在前几年风电行业的高速发展过程中，一些公司或个人也进入了这个高速成长的叶片制作行业，短短几年间，国内出现了大量的叶片制造厂家，而实际叶片制作是一个具有相当高技术含量的工艺。经这几年的叶片运行，国内一些风场均有发现一些叶片出现开裂、表面受损等情况；同时对于大型复合材料部件来说，运输或安装本身就存在着相当大的难度，所以有时难免会出现叶片表面受损等的情况。上述问题的存在均要求对叶片表面或内部进行局部的修补，而环氧乙烯基酯树脂类粘接剂则是一个很好的替代选择。国内已有一些厂家或公司已采用或选用881AT胶粘剂进行叶片的修补。

4、模具制作

作为一个高性能的基体材料，环氧乙烯基酯树脂在风电行业有更多的成功应用场合，包括模具制作等。这几年国内许多知名的叶片厂家采用超低收缩环氧乙烯基酯树脂（如FUCHEM881等）作为模具制作用树脂的首选，据统计至少成功应用了70套玻璃钢模具。超低收缩环氧乙烯基酯树脂以其具有的足够的机械强度和刚度、足够的尺寸稳定性、耐热循环、耐腐蚀等独特性能，更好地满足了高品质FRP产品的要求，其中881树脂的最大特色是超低固化线收缩率，根据标准《环氧浇铸树脂线性收缩率的测定》（HG/T 2625-94）进行了试验，试验结果见表4.1，并选取了富马酸改性的某一环氧乙烯基酯树脂进行对比。同时，美国密歇根州立大学的美国复合材料工程技术中心对该树脂的测试结果（ASTM标准）也表明，该树脂的固化收缩率极低，该中心是选择了一美国著名的乙烯基酯树脂供应商的产品作为对照，具体见表4.2。

表4.1 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%

表4.2 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%

5、其它可能的应用

随着环氧乙烯基酯树脂性能得到大家的关注和认可，相信环氧乙烯基酯树脂在风电行业的应用会逐渐得到推广，包括这几年随着海上风电的发展，作为环氧乙烯基酯树脂的一个基本特性——防腐蚀特性，以环氧乙烯基酯树脂为基础的涂料等重防腐材料可能会在海上风电等的一些基础设施防腐蚀中得到应用推广，因为毕竟环氧乙烯基酯树脂类涂料在海上石油平台、港口设施等有众多成功的应用案例。

另外，结合我司多年来采用环氧乙烯基酯树脂在土建方面的成功应用经验，包括聚合物混凝土（polymer concrete，简称PC）等在内，可能会在风机机组的桩基等基础工程上得到应用，如裂纹的补强和加强、灌浆等，使环氧乙烯基酯树脂混凝土具有的超强抗震、抗压、快速固化等功能得以充分发挥。这基于我司的产品已成功应用于如三峡水利等的一大批基础设施工程，也相信会在其它如风电行业得到应用。

6、综述

综上所述，环氧乙烯基酯树脂应用在风电叶片行业中是被证明可行或可能的，自然在这方面的应用突破尚需要树脂生产厂家和叶片制造厂家的配合方能成行，这不仅可促进国内复合材料行业的发展，更比较直接地提高国内叶片制造厂家的市场竞争能力，因为目前国外一些大型叶片生产厂商已经在环氧乙烯基酯树脂的应用方面取得了一定的突破或实质性进展，我们国内的公司只有迎头赶上未来风电市场上具有更强的市场竞争能力。

L. Xu and L.T. Drzal,

Composite Materials and Structure Center
Department of Chemical Engineering and Materials Science
Michigan State University
East Lansing, Michigan 48824-1226
USA

e-mail: xulanhon@mnsu.edu

Tel: 517-353-4708 (office)

FAX: 517-432-1634

Introduction

Free radical cured thermosetting vinyl ester resins have superior toughness and chemical resistance in comparison to unsaturated polyester. The use of vinyl ester composites reinforced with carbon fibers requires an improvement in the fiber-matrix adhesion levels. Previous data has shown that the application of a lightly cross-linked amine-cured epoxy sizing to the carbon fiber surface creates a beneficial interphase between the carbon fiber and vinyl ester resin matrix resulting in a substantial increase in fiber-matrix adhesion and the sizing has a optimum thickness[1,2]. However, the exact mechanism by which this coating improved adhesion is not known. Vinyl ester resin can undergo as much as a 9% volume shrinkage with cure while typical epoxy system undergo only 3-4%[3] shrinkage during cure. This shrinkage could have induced significant stresses in the composite which might be responsible for the lower adhesion to vinyl ester resins. In this study, the influence of the cure volume shrinkage on the adhesion between carbon fiber and vinyl ester resin was investigated using the epoxy sizing as a controlled and designed interphase. Adhesion was evaluated as an interfacial shear strength (IFSS) measured with a micro-indentation. The effect of the cure volume shrinkages of vinyl ester resins to the interphase gradients between them and epoxy sizing have also been investigated with nano-scratch. Finite element analyses will be used to simulate the stress distribution around the fiber-sizing-matrix interphases during volume shrinking of the matrix resin and the micro-indentation process as well.

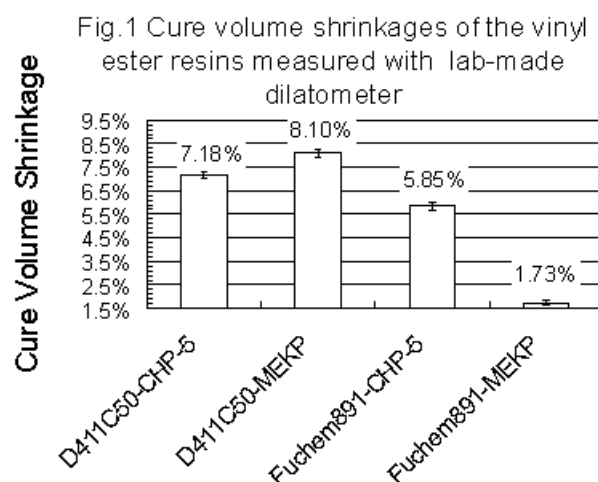
Experiments

Materials: The fiber used in this study is an AS4 carbon fiber from Hexcel, Inc. The matrix resin is Derakane 411-C50 vinyl ester resin from Dow Chemical and Fuchem 881 vinyl ester resin from Shanghai Fuchen Chemicals Co. CHP-5 (diluted cumene hydroperoxide) from Witco Chemical and MEKP (methyl ethylketone peroxide) from Aldrich chemicals were used as the initiator. Both CoNap and DMA from Aldrich Chemicals are used as promoters and accelerators respectively. Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA epoxy) and trimethylpropane mine (JEFFAMINE T403) are from Shell and Huntsman respectively.

Methods: The mixture of DGEBA and JEFAMINE T-403 was prepared and held for one half hour then added to acetone to form a 5wt% sizing solution. Fiber sizing was carried out by using a pre-impregnation machine. Thermal Gravimetric Analysis (TGA) was used to measure the thickness of the sizing. A digitally controlled, programmable oven was used

for specimen curing to make sure all the samples were processed in the same way. Lab-made dilatometers were used to measure the cure volume shrinkage. United Testing System (UTS), of the composite samples were conducted to measure the mechanical properties of the matrix resin formulations. A MTS nano-indentation instrument was used to quantify the gradient of the modulus between the sizing and the DGEBA epoxy and D411-C50 vinyl ester resin matrices. Adhesion was evaluated as an interfacial shear strength (IFSS) measured with a micro-indentation system, Interfacial Testing System (ITS).

Results and Discussion



1. Cure Volume Shrinkage Measurements

Two types of recipe systems were used for cure resins of the samples for the investigation of influence of cure shrinkage on the adhesion between carbon fiber and vinyl ester resin. Two different systems were of different initiators. One is CHP-5 and the other one is MEKP. The CHP-5 cure system was based on the recipe of D411-C50 recommended by the manufacturer and the MEKP cure system is based on the recipe of Fuchem 881 recommended by the manufacturer, shown in the gray columns of Table 1. For the same initiator, the corresponding recipes, the white columns of Table 1, were calculated out from the recommended recipes, the gray columns, based on the density of the carbon-carbon double bond, C=C.

Table 1 The cure recipe for the investigation of the cure volume shrinkage

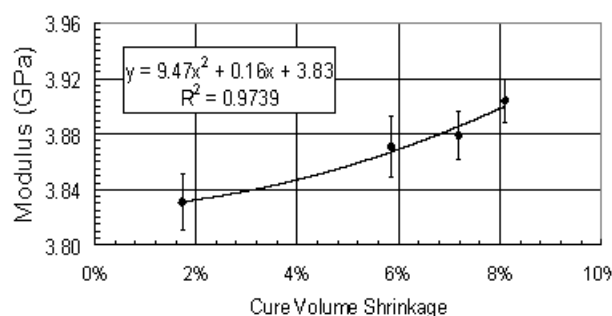
	Catalysts	Fuchem 881	D411-C50
CHP	CHP-5	1.40%	2.00%
	CoNap	0.21%	0.30%
	DMA	0.07%	0.10%
MEKP	MEKP	2.00%	2.85%
	CoNap	0.10%	0.14%

The results of the cure volume shrinkage measured by the lab-made dilatometer were shown in Fig. 5.37. It has shown that D411-C50 gave a volume shrinkage of 7~8% upon curing. Whereas when Fuchem 881 vinyl ester resin cured with the recommended recipe, 2% of MEKP and 0.1% of CoNap, the cure volume shrinkage was very small, only 1.73% comparing with 8.10% of D411-C50. It is interesting that when Fuchem 881 vinyl ester resins were cured with CHP-5 as initiator using amount of concentration the same as that of D411-C50 recommended by the manufacturer, the cure volume shrinkage is 5.85%.

2. Influence of Cure Volume Shrinkages to the Mechanical Properties of Matrix Materials

The mechanical properties of matrix, which are very important for ITS interfacial shear strength measurements, were tested by UTS and Nano-indentation as well. During cure process, it was found that styrene vaporization was very fast. The vaporization would be different for those UTS samples made with open sample molds from those ITS sample which were cut in the middle of the sample bar made with less open molds especially different from the samples measuring cure volume shrinkage with totally closed lab-made dilatometer. To avoid the influence of styrene vaporization, nano-indentation was used to measure the bulk mechanical properties of the material. It was also found that the bulk elastic moduli measured by nano-indentation were compatible to the tensile moduli measured by UTS. The influence of the cure volume shrinkage of the vinyl ester matrix materials on their bulk moduli were shown in Fig. 2. The bulk moduli of the vinyl ester materials were increased with the increase of the cure volume shrinkage of the materials. It might indicate that the more shrinkage of the cure the tighter the polymer chains held together resulting in an increase of the material mechanical property.

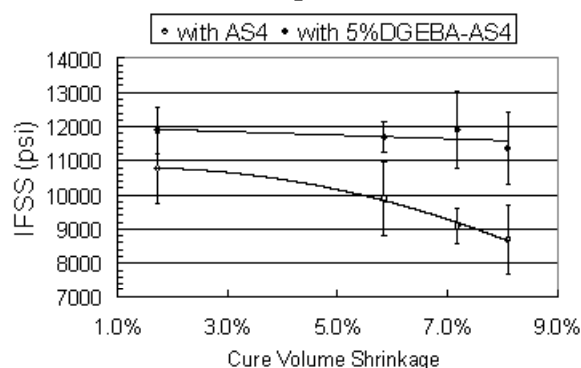
Fig. 2 The influence of cure volume shrinkage to the bulk moduli measured by nanoindentation



3. Influence of the Cure Volume Shrinkage of the Matrix Material to the Adhesion between Carbon Fiber and Vinyl Ester

Two sets of ITS composite sample were tested by the ITS to find out the influence of the cure volume shrinkage of the matrix material on the adhesion between fiber and matrix. One set of composite samples was the vinyl esters having different cure volume shrinkage reinforced by AS4 carbon fiber as received and the other set was the other set was the vinyl esters having different cure volume shrinkage reinforced by AS4 carbon fiber with 5% of DGEBA-Jeffamine T-403/ Acetone sizing solution.

Fig. 3 The influence of cure volume shrinkage on the IFSS



The test results were shown in Fig. 5.3. The ITS test results were very interesting, for the samples made with AS4 carbon fiber as received, the interfacial shear strength showed a progressive decrease with the cure volume shrinkage of the matrix material, the bigger the cure volume shrinkage the more significant the decrease of the interfacial shear strength. In contrast, for the samples made with carbon fiber with DGEBA-T403 sizing, the value of the interfacial shear strength had little change even for big cure volume shrinkage of 8.2%. This suggested that the cure volume shrinkage would bring thermal residual stress which brought negative effect on the adhesion between carbon fiber and vinyl ester resin. And it was also suggested that the sizing material might play a very important role in elimination of the residual stresses caused by the cure volume shrinkage.

Conclusions

The bulk moduli of the vinyl ester resin measured by nano-indentation would increase as the cure volume shrinkages increase.

The cure volume shrinkage would introduce residual stress which could decrease the interfacial shear strength (IFSS) values suggesting a negative effects on the adhesion between carbon fiber and vinyl ester resin.

The epoxy sizing on the fiber surface is very important for the relaxation of thermal residual stress caused by cure volume shrinkage.

References

1. Xu, L., Al-Ostas, A., and Schalek, R., Drzal, L., "Improvement of adhesion between vinyl ester resin and carbon fibers by a controlled and designed interphase", the 2002 Adhesion Society/WCARP-II Meeting, February 2002, Orlando, FL.
2. S. M. Corbin, M.S. Thesis, Department of Chemical Engineering, Michigan State University, 1998
3. L. S. Penn and T. T. Chiao, "Epoxy Resins", Hand Book of Composite, pp. 57~88

摘要：推荐了一种超低收缩乙烯基酯树脂的基本性能及其应用领域，尤其是各类FRP模具的制作以及应用细节。

关键词：超低收缩、乙烯基酯树脂、模具、玻璃钢、应用

1、前言

乙烯基酯树脂是由环氧树脂与甲基丙烯酸在催化剂存在下通过开环加成化学反应而制得。它保留了环氧树脂的基本链段，又具有不饱和聚酯树脂的良好工艺性能，它在适宜条件下固化后，表现出某些特殊的优良性能。故自二十世纪六十年代以来，获得了迅速发展，首先由美国壳牌化学（Shell Chemical）推出Epo-crgl品牌，然后在1966年由美国Dow化学推出Derakane品牌，紧随推出的是Ashland化学的Hetron品牌，以及日本的昭和和高聚物株式会社的Ripoxy品牌，其它的国外品牌或生产商有AOC、Interplastics等，而国内也研发系列乙烯基酯树脂。

乙烯基酯树脂作为不饱和聚酯树脂的范畴，活性较高，固化反应速度较快，造成乙烯基酯树脂固化后有较大的固化收缩率，随着国内外对于高性能树脂技术要求的提高，希望寻找一些固化收缩较低的乙烯基酯树脂，这是一个目前国内外许多厂家努力寻求的技术突破点，而最新开发的一种超低收缩乙烯基酯树脂则基本解决这个技术问题，并在国内外许多厂家和用户批量试用，满足了用户需要，现就这特殊树脂的技术与应用作一一介绍。

2、关于超低收缩乙烯基酯树脂

该树脂是双酚A环氧乙烯基酯树脂，采用甲基丙烯酸与双酚A环氧树脂等通过专用催化剂反应合成，已溶于苯乙烯溶液，有关树脂的力学性能指标见表2.1。该树脂在具有以下的特点：

- 1) 较好的韧性和延伸率；
- 2) 树脂的分子结构设计表明：与普通乙烯基酯树脂（如富马酸改性型乙烯基酯树脂）相比，该树脂具有改善玻纤浸润性和提高粘接力，也可承受更高的外力冲击的化学基团；
- 3) 该树脂最大特色是超低固化线收缩率，我们根据标准《环氧浇铸树脂线性收缩率的测定》（HG/T 2625-94）进行了试验，试验结果见表2.2，并选取了富马酸改性的一乙烯基酯树脂进行对比。

由于超低收缩环氧乙烯基酯树脂以其具有的足够的机械强度和刚度、足够的尺寸稳定性、耐热循环、耐腐蚀的独特性能更好地满足了高品质FRP产品的要求。该产品的推出在国内外FRP业界引起了反响。在汽车、火车、厨卫、造船、模型、铸造等行业的FRP产品开发中得到广泛的应用。

表2.1 树脂浇铸体的室温典型值。

项目	数值	测试方法
拉伸强度 MPa	75	GB2568-95
拉伸模量 MPa × 10 ³	3.12	GB2568-95
延伸率 %	4.0	GB2568-95
弯曲强度 MPa	110	GB2570-95
弯曲模量 MPa × 10 ³	3.45	GB2570-95
冲击强度（无缺口） KJ/M ²	20.2	GB2571-95
Barcol硬度	38	GB3854-83
热变形温度 °C	100 ± 5	GB1634-89

注：为了适应某些高温应用的技术需要，有耐高温型超低收缩树脂以供选择。

表2.2 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%

3、超低收缩乙烯基酯树脂的应用

3.1、FRP模具的应用

近年来与FRP制品的外在材质竞争激烈，生产效率和质量管理要求也特别严格，对FRP模具的高性能化和高功能化要求不断增加，同时对于型芯和模腔配套的模具逐渐向低压（2-8kg/cm²），同时加热（40-80℃）的形态扩展，但对于一副高品质的FRP模具而言，必须具有以下要求：

- a) 足够的机械强度和刚度；
- b) 足够的尺寸稳定性；
- c) 足够的耐热性和耐热循环性；
- d) 优良的耐化学药品、耐磨耗和平整度，具有光泽。

故对模具制作所用材质提出更高的要求，树脂材质是构成模具的主体材料之一，是模具材料综合性能提高的重要基础，对模具适用树脂而言应具有以下特点：

- a) 低收缩特性，甚至达到零收缩。
- b) 良好的工艺性。
- c) 固化后能提供足够的机械强度和刚度。
- d) 良好的耐热性。
- e) 优良的耐腐蚀性

而对于市面上的现有材料，邻苯和间苯树脂均不能很好满足上述综合性能。其缺点如下：

- 1、因其耐热性较差，其聚酯玻璃钢在干态的耐热性小于80℃，当利用模具在循环加热进行制品的后固化处理时，由于耐热不够，造成模具变形，表面玻璃纤维外露，影响制品表面质量；
- 2、收缩大，由于树脂的固化收缩会产生内应力，制品因此会产生微裂纹，形成表面缺陷，并影响制品的强度和刚度，尤其在温度交变情况或升温条件下，内应力得到释放就会影响模具强度；其次，由于收缩而影响模具的尺寸精度；另外，树脂的收缩会在模具表面形成玻璃钢纤维的痕迹，影响表面品质；
- 3、耐腐蚀性差。由于模具表面需上脱模液和脱模蜡，这些物质基本都是有机物并含有溶剂一类的物质，并且，制品在模具中成型的过程中树脂中产生苯乙烯，这些物质对模具都有腐蚀作用。

随着环氧乙烯基酯树脂在FRP工业的推广应用，其优良的综合性能将FRP制品的品质推向一个新的台阶，对于一副模具而言，其品质和使用寿命的提高只是提高其表面约8mm的部位基体树脂，其品质和使用寿命将得到质的提高，因此目前国内外大量厂家在制作FRP模具时均会选取乙烯基酯树脂作为基材，而其综合成本并没有增加，目前模具的制作情况具体见表3.1。而一直困扰FRP工程师的乙烯基酯树脂固化收缩的技术问题，并没有得到实质性的进展。更多的FRP工程师在进行FRP制品和模具设计和制造时通过经验来制定收缩余量，控制收缩，或通过添加填料、低收缩添加剂来控制收缩，保证制品的尺寸精度，但实际效果并不明显，或影响其他性能等。而超低收缩乙烯基酯树脂的成功开发和应用给FRP工程师带来更好的选择，制作出高品质的FRP制品和模具。给FRP工业带来深远的影响，下面就超低收缩乙烯基酯树脂在各类FRP模具制作中的应用作一介绍。

表3.1 FRP成型模的要点

序号	部位	性能要求	传统基材	现主流基材	增强材料
1	胶衣层	重视耐热、光泽、耐裂性、低收缩	间苯新戊二醇型树脂	乙烯基酯树脂	表面毡
2	FRP表面层	重视耐热、光泽、耐裂性、低收缩	间苯二甲酸型树脂	乙烯基酯树脂	短切毡
3	FRP中间层	重视强度低收缩	间苯二甲酸型树脂	乙烯基酯树脂	短切毡和平纹布交替
4	FRP背衬层	重视强度	邻苯、间苯型树脂	乙烯基、邻苯、间苯型树脂	短切毡和平纹布
5	补强层	重视强度	邻苯、间苯型树脂	乙烯基、邻苯、间苯型树脂	短切毡和平纹布等
6	模具补强	重视应变和变形	邻苯、间苯型树脂	乙烯基、邻苯、间苯型树脂	平纹布等

3.1.1 真空吸塑模具

真空吸塑工艺近来在玻璃钢领域得到发展，真空吸塑成型是将热塑性的塑料片板材固定于模具上用加热器进行加热，加热到片材的软化温度以上，用真空泵把板材和模具之间的空气抽掉，借助于大气压力，使板材覆盖于模具之上而成型，型件冷却后脱模。对于能否制造出合格的产品，模具是至关重要的，塑料的热成型温度一般都大于100℃，而普通的聚酯玻璃钢的耐热性在干态情况下，一般不超过80℃，故在模具制作材料上应选用耐热性较好的，强度、刚度较好的乙烯基树脂，而超低收缩乙烯基酯既满足了耐热，强度刚度等性能的要求，又提供了可靠稳定尺寸精度，因而该树脂在卫浴、汽车部件等真空吸塑FRP增强工艺中得到很好的应用，目前该树脂在国内外许多知名汽车的配套FRP厂家和卫浴设备制造厂家中得到大量的应用。

3.1.2 RTM模具

RTM成型工艺是FRP成型工艺中一种重要的成型工艺，该工艺对模具要求较高。具体要求如下：

- 1、保证制品尺寸，形状的精度以及上下模匹配的精度，使制品达到A级表面精度；
- 2、具有足够高的强度和刚度在50-150Kpa的注射压力下不损坏，不变形；
- 3、通电加热能经受一万次85-120℃的热冲击的试验而不开裂，不变形；
- 4、具有较长使用寿命，至少安全生产3000只制品。

通常RTM模具有金属模、FRP模等，由于FRP模具相应成本低，开发周期短，而得到广泛应用，但由于FRP模具在尺寸精度、强度、刚度、耐热性等方面性能的不足，一直困扰RTM FRP模具的开发利用，通常出现尺寸精度不够，模具强度刚度较差、耐热不够，导致使用寿命较短，现在超低收缩乙烯基树脂能有效解决这些问题。

3.1.3 人造大理石注形模

最近逐渐多起来的人造大理石浴槽模具，由于制品自身有较大的刚度，所以要特别考虑拔模斜度，不允许由于模具变形而发生倒锥度，造成脱模困难，因此对模具材料的收缩性和强度和刚度有更高的要求，而超低收缩乙烯基酯树脂的推出更好的满足了这一要求，且可以采用加温方式（40~80℃）以缩短制作周期，提高生产效率。

3.1.4 手糊和喷射成型模

对于FRP成型工艺中，手糊和喷射是两种最常见的主要成型方式，该工艺主要依赖于模具成型，而成型模基本上都是FRP模，超低收缩乙烯基酯树脂制成的模具，具有良好的尺寸精度，优良的表面质量，优良的强度和刚度，使用寿命长，提高制品品质，降低生产成本。

3.2 大面积FRP板材

目前随着FRP的轻质高强、易安排和可设计性的特点得到了广大客户的认可，整体FRP板材逐渐得到了大量的应用，比如大量应用于实验室中的理化板、交通工具上的台面板材等，以及目前国外的医疗器材平台和壳体

等。上述提及的树脂应用中，均要求板材在制作完毕后有较高的尺寸稳定性和高强度的力学性能以便最后安装，而一些通用树脂等由于较大的收缩，从而导致FRP板材在脱模后，发生收缩卷曲、变形或中间凹陷现象（表面不平整），从而给安装带来了诸多不便，并最终影响美观及使用；另外若用作实验室的理化板制作时，要求树脂具有良好的耐酸碱腐蚀性能，常规的通用不饱和聚酯树脂则不符合耐腐蚀使用要求。我们对超低收缩乙烯基树脂的耐腐蚀性能作了大量的试验，一些结果具体见表3.2：

表3.2 超低收缩乙烯基树脂的耐腐蚀性

化学介质	浓度 (%)	建议使用温度 (°C)	化学介质	浓度 (%)	建议使用温度 (°C)
草酸	100	100	硫酸铜	100	100
盐酸	32	65	次氯酸钠	15	65
铬酸	20	40	溴化锂	100	100
氢氧化钠	50	85	高氯酸	10	65
硝酸	35	40	硅酸钠	6	100
硫酸	70	70	重铬酸钾	ALL	100
氨水	25	55	乙醇	50	40
氢氧化钾	50	50	柴油	100	80
水银	100	100	原油	100	100

3.3 聚合物混凝土 (Polymer Concrete)

聚合物混凝土是全部以聚合物代替水泥作为粘接材料，与骨料等填料固化结合而成为聚合物混凝土，目前常见的人造大理石和整体树脂砂浆地坪就是聚合物混凝土形式。在聚合物混凝土制作中，树脂混凝土浇注之后其放热反应所产生的热量使混凝土温度上升，在放热反应开始后的一段时间内树脂混凝土仍处于从流动态到胶凝态阶段，放热的结果不会导致收缩应力的产生，在达到放热峰之后，开始降温并产生收缩，这时混凝土已经硬化，收缩越大所产生的拉应力也越大，因此聚合物混凝土制作中要求树脂的固化收缩低、放热峰低，否则在聚合物混凝土浇筑制作过程中，由于树脂固化产生的大量热量会导致树脂暴聚现象，从而导致聚合物混凝土的开裂等现象，同时较大的树脂收缩会导致聚合物混凝土内部较大的内应力存在，在高温或者温度交变情况下，内应力一旦释放就会导致聚合物混凝土强度的降低，因此，超低收缩乙烯基酯树脂则是很好的选择。

另外，目前许多人造大理石用于厨房设备或室外的建筑等，那人造大理石就会直接或间接受明火或阳光的作用，就对树脂的耐久性提出了较高的要求，作为甲基丙烯酸改性的乙烯基酯树脂，较通用不饱和树脂有更高的耐候性和耐骤冷骤热性。特别是用于厨房的台板，由于灶台周边温度较高，通用树脂制作的人造石板材由于受热会产生开裂，而乙烯基酯树脂耐热性好能承受温度较高的热循环。

3.4 整体FRP制作

由于FRP制品的可设计性、制作方便的特点，在一些特殊行业中得到了大量的应用，包括汽车行业中的概念车制作与零部件制作、各类模型和模特儿等，在这些FRP产品中，不仅要求树脂玻璃钢具有精确的尺寸外，更要求基材树脂具有高强的力学性能，而乙烯基酯树脂作为一种高性能特种树脂，具有比通用不饱和树脂更好的力学性能，这是众所周知的。目前，该超低收缩乙烯基酯树脂在航模、汽车零部件等制作中得到大量的应用。

3.5 其它应用

目前超低收缩乙烯基酯树脂的应用也逐渐得到拓广，包括粘接、船舶制品等，其中由于树脂的高韧性和良好粘接性，适合作为碳钢等金属基体的内衬，能够较好的保证树脂基体与金属基体的界面性能，从而避免因应力或温差引起的界面失效而造成的腐蚀。

摘要：本文介绍了几种特种环氧乙烯基酯树脂在不同类型车辆部件制造上的应用情况，并阐述了高性能树脂基复合材料在车辆上应用的情况和发展趋势。

关键词：环氧乙烯基酯树脂 树脂基复合材料 车辆部件 应用

1、前言

随着国民经济和城市建设的发展，城市人口和城市数量急剧增长，城市交通越来越受到人们关注，汽车，轨道交通成为人们日常生活、工作、旅游的主要交通工具。现代车辆车身除满足强度和使用寿命的要求外，还应满足性能、外观、安全、价格、环保、节能等方面的需要。在上世纪八十年代，车辆的整车质量中，钢铁占80%，铝占3%，树脂为4%。自1978年世界爆发石油危机以来，作为轻量化材料的高强度钢板，表面处理钢板用量逐年上升，有色金属材料总体有所增加，其中，铝的增加明显，非金属材料也逐步增长，近年来开发的高性能工程塑料、复合材料，不仅替代了普通塑料，而且品种繁多，在车上的应用范围越来越广泛。

车辆工业成为一个国家的支柱产业，一直把轻质高强、加工方便的复合材料视为车辆表面覆盖件和内部结构理想材料，以推动车辆的轻量化、低油耗、高安全性，并减少环境污染和降低车辆的制造与使用综合成本。国外很多知名车辆制造厂商都投入大量人力、物力开展复合材料技术在车辆上的应用研究，复合材料在车辆上的应用包括外装饰以及承力结构部件。作为高分子复合材料的基体树脂有通用不饱和聚酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、环氧乙烯基酯树脂等，其中高性能环氧乙烯基酯树脂以其优良的物理性能和良好的工艺适应性，合理的性价比成为高性能复合材料基体材料的重要选材，尤其在GFRP（玻璃纤维增强塑料）和CFRP（碳纤维增强塑料）这两类复合材料中。本文着重介绍各类型高性能环氧乙烯基酯树脂在车辆部件上方面的应用情况。

2、环氧乙烯基酯树脂

乙烯基酯树脂是采用环氧树脂与不饱和酸反应制成的，使其具有类似于环氧树脂的力学特性的同时，更具有不饱和树脂的工艺特性。其分子链的末端具有高交联度、高反应活性的双键，化学性能稳定，其中稳定苯醚键使乙烯基酯树脂具有良好的耐腐蚀特性。另外，酯基只位于分子链端部，固化反应时交联也是只在端部进行，整个分子链都不参加反应，因此，分子链可以拉伸，并表现出较好的韧性，延伸率可达到4%~8%。同时，乙烯基酯分子中的羟基，增加了树脂对玻璃纤维的浸润性，较低的粘度使树脂适合于大多数的玻璃钢工艺成型。

3、车辆部件制造使用高性能乙烯基树脂的种类

3.1通用标准型双酚A环氧乙烯基酯树脂

标准双酚A环氧乙烯基酯树脂是采用甲基丙烯酸与双酚A环氧树脂等通过催化剂反应合成，已溶于苯乙烯溶液，该树脂在具有以下的特点：

- 1) 高强度；
- 2) 较好的韧性和延伸率、耐疲劳性好；
- 3) 耐热性好；

4) 树脂的分子结构表明：与普通乙烯基酯树脂（如富马酸改性型乙烯基酯树脂）相比，该树脂具有改善玻纤浸润性和提高粘接力，也可承受更高的外力冲击的化学基团，具有优良的工艺性；

由于环氧乙烯基酯树脂以其具有的足够的机械强度和刚度、耐热循环、耐腐蚀的独特性能，更好地满足了高品质FRP产品的要求。但这类树脂的固化收缩率还是相对比较大的，不能满足一些产品尺寸精度较高的产品，这

一点在汽车工业中尤其重要。但一直以来困扰FRP工程师的如何控制树脂固化收缩的技术问题，并没有得到实质性的进展，更多的FRP工程师在进行FRP制品和模具设计、制造时通过经验来制定收缩余量，控制收缩；或通过添加填料、低收缩添加剂来控制收缩，保证制品的尺寸精度，但实际效果并不明显，或影响其他性能等。而国内上海富晨化工首创的超低收缩型乙烯基酯树脂的成功开发和应用给FRP工程师带来更好的选择，则很好地解决了上述技术难题，使厂家很轻易地制作出高品质的FRP制品和模具，给FRP工业带来深远的影响，该产品的推出在国内外FRP业界引起了很大的反响。在汽车、火车、模型、模具等行业的FRP产品开发中得到广泛的应用，下面就其中一些典型的应用作一简单的介绍。

3.1.1 FRP汽车部件的制作

主要采用手糊、喷射、RTM、真空渗透树脂等成型工艺制作尺寸精度要求比较高的结构和次结构部件，车门、仪表盘、车身壳体、硬壳车顶、引擎盖等；环氧乙烯基酯树脂用于RTM、真空渗透树脂工艺制作FRP汽车部件越来越多。

美国福特四轮驱动 Aerostar横梁是采用FRP部件设计制造的。多功能车的前横梁/横向弹簧，这一体化构件虽小但结构复杂，且可承受高载荷，只需用螺栓将其固定在车上。由于结构强度、刚度、耐久性和悬挂等性能要求，所以采用的材料主要是玻璃纤维增强材料和乙烯基酯树脂，制造工艺为RTM。在六个装附件处和缓冲块安装处，由钢嵌入件增强以承受很高的压缩载荷。结构本身由聚氨酯泡沫芯材和变厚度的复合材料蒙皮组成。其他装附件处如低位悬臂梁处则采用玻璃纤维织物增强。除了转向架，减震器、低位控制臂和缓冲块外，横梁还在两个装附件处支撑横向片簧，此设计是基于路面坑洼冲击（3g）、急转弯（1g）、最大前轮加速和制动1g的组合作用。刚度和耐久性要求的依据是原有钢结构件。该构件重27 kg，而同样的钢构件重33kg。

3.1.2 高品质模具制作

近年来，FRP制品的外在材质性能竞争激烈，生产效率和质量管理要求也特别严格，对模具的高性能化和高功能化要求不断增加，同时对于型芯和模腔配套的模具逐渐向低压（2-8kg/cm²），同时加热（40-80℃）的形态扩展，但对于一副高品质的FRP模具而言，必须具有以下要求：

- a) 足够的机械强度和刚度；
- b) 足够的尺寸稳定性；
- c) 足够的耐热性和耐热循环性；
- d) 优良的耐化学药品、耐磨损和平整度，具有光泽。

故对模具制作所用材质提出更高的要求，树脂材质是构成模具的主体材料之一，是模具材料综合性能提高的重要基础，对模具适用树脂而言应具有以下特点：

- a) 低收缩特性，甚至达到零收缩。
- b) 良好的工艺性。
- c) 固化后能提供足够的机械强度和刚度。
- d) 良好的耐热性。
- e) 优良的耐腐蚀性

而对于市面上的现有材料，邻苯和间苯树脂均不能很好满足上述综合性能。其缺点如下：

1、因其耐热性较差，其聚酯玻璃钢在干态的耐热性小于80℃，当利用模具在循环加热进行制品的后固化处理时，由于耐热不够，造成模具变形，表面玻璃纤维外露，影响制品表面质量；

2、收缩大，由于树脂的固化收缩会产生内应力，制品因此会产生微裂纹，形成表面缺陷，并影响制品的强度和刚度，尤其在温度交变情况或升温条件下，内应力得到释放就会影响模具强度；其次，由于收缩而影响模具

的尺寸精度；另外，树脂的收缩会在模具表面形成玻璃钢纤维的痕迹，影响表面品质；

3、耐腐蚀性差。由于模具表面需上脱模液和脱模蜡，这些物质基本都是有机物并含有溶剂一类的物质，并且，制品在模具中成型的过程中树脂中产生苯乙烯，这些物质对模具都有腐蚀作用。

现在乙烯基酯聚酯树脂已形成模具材料的主流，替代了传统上的间苯树脂一统天下的局面。上海富晨化工有限公司推出的超低收缩环氧乙烯基酯聚酯树脂在模具上的应用更好地满足了模具要求的足够的机械强度和刚度、足够的尺寸稳定性、耐热循环和低的模具折旧费。

3.1.2.1 手糊成型制作的FRP模具

目前，国内几家主要的汽车FRP部件生产商将我们的模具乙烯基酯树脂应用到FRP汽车部件的模具制作和制品上，有手糊模具、RTM模具、真空吸塑模具、聚氨酯发泡模具，他们的产品主要应用于亚奔、大众、依维柯、大宇、凯斯鲍尔等车型上及火车部件。

3.1.2.2 浇注成型制作的聚合物模具

聚合物模具通常是用加入填料的环氧、聚酯、乙烯基酯、聚氨酯等热固性树脂，采用浇注方法制成的模具。使用于制作成型温度、注射压力、合模速度、制品形状等要求程度中等偏下的产品模具。聚合物模具壁厚一般为15mm左右，大型模具需要有支撑系统。乙烯基酯模具的模型次数已超过18000次，与环氧模具相比，它的使用寿命、耐化学腐蚀、耐高温性能更好，价格便宜，可用来替代高成本的金属模具。

聚合物模具具有简易、快速经济的特点，在汽车的金属制品的冲压模具得到日益广泛的应用，以适应现在车辆行业多品种、少批量生产的时代。现在，这种生产方式占工业生产的比例将达75%以上。一方面是制品使用周期短，品种更新快，另一方面制品的花样变化频繁，均要求模具的生产周期越快越好。因此，开发快速经济模具越来越引起人们的重视。

树脂冲压模具在国产轿车的试制中得到成功应用。一汽模具制造中心设计制造了12套树脂模具分别是行李箱、发动机罩、前后左右翼子板等大型复杂内外覆盖件的拉伸模具。其主要特点是模具型面以CAD/CAM加工的主模型为基准，采用高强度树脂、低收缩环氧乙烯基酯树脂浇注成形，凸凹模间隙采用进口专用蜡片准确控制，模具尺寸精度高，制造周期可缩短1/2-2/3，12套模具制造费用可节省1000万元左右。树脂冲开模具技术为我国轿车试制和小批量生产开辟了一条途径，属国内首创。

另外，随着SMC复合材料制品在车辆上的应用日益广泛。复合材料制品越来越呈现集成化、大型化的趋势，若采用传统的SMC模压工艺，其钢模的开发费用就会很高。现在开发的低压SMC工艺，由于成型温度（120℃左右）、压力的降低使采用非金属的聚合物模具成为可能。该工艺的成功开发为复合材料替代金属材料在车辆上的批量使用降低了制造成本。

3.2 SMC/BMC用可增稠环氧乙烯基酯树脂

乙烯基酯树脂可以设计得符合片状模塑料工艺要求，即增稠型乙烯基酯树脂（如FUCHEM 893）。这是一种可使固化过程分段进行的树脂，用于预浸渍料或片状模塑料中，使固化反应先进行到B阶段，然后再进行热压成型。为使树脂能用于SMC工艺，必须有化学增稠性能，又能保留分子中的不饱和性，使之在成型时可进行交联固化。为此在乙烯基酯分子上引入了酸性官能团，供稠化反应用。这种树脂比聚酯树脂对玻璃纤维的渗透性好，有更好的流动性，使热压时压力可以减低，在B阶段又有很快的反应速度。这种环氧乙烯基酯树脂片状模塑料可用于模压FRP结构件，特别是汽车上的结构件，以减轻重量。加入热塑性材料的低收缩添加剂可以改善表面性能及低收缩性。

乙烯基酯树脂SMC/BMC主要在汽车中获得应用，尤其用于制造高强度结构件，在这种零件中物理机械性能如强度、韧性更为重要，而外观要求相对来说不高。另外它也应用于要求耐腐蚀或耐的热场所。表列举了汽车级SMC和乙烯基酯树脂高强度SMC（HSMC）的强度性能比较。

表 (3-1) 汽车级SMC和乙烯基酯树脂高强度SMC (HSMC) 的强度性能比较。

组成 / %	SMC	HSMC	HSMC (VER)
玻璃纤维	40	50	65
树脂	30	25	35
填料	30	25	0
拉伸强度/MPa	131	179	221
弯曲强度/MPa	296	345	428

以往车辆部件用SMC/BMC树脂绝大多数选用玻璃纤维作为增强材料,随着人们对车辆的轻量化、低油耗、高安全性,并减少环境污染的要求的提高,高强度纤维复合材料,特别是碳纤维复合材料(CFRP),因其质量小,而且具有高强度、高刚性,有良好的耐蠕变与耐腐蚀性,因而是很有前途的汽车用轻量化材料。碳纤维复合材料在汽车上的应用,美国开展的最好。

碳纤维增强复合材料具有重量轻、高力学性能的优点,特别是弯曲模量(刚度)出色。为了最大程度降低重量,碳纤维增强材料传统上使用不含填料的环氧树脂来制成。由于使用手糊成型或树脂传递模塑成型工艺,该材料通常用来制造小批量的航空部件、赛车等特殊产品。并且环氧树脂的高成本,碳纤维价格的昂贵和劳动密集的成型工艺限制了碳纤维复合材料在规模工业化应用中的使用。为此国内外业界致力于规模化、低成本碳纤维增强复合材料的研发,事实上过去20年中全球创造了2个6年间产量翻番的纪录,碳纤维的价格已得到下降,应用也得到促进。如果进一步抓住机遇加快发展,碳纤维复合材料不久实现大规模汽车应用,就有非常客观的可能性。汽车部件应用CF-SMC可使重量明显降低,随之连接件、承载构件、紧固件附件的重量也可减轻。事实上汽车部件通常要承受多种载荷,如果我们发挥材料50%的拉伸和50%的弯曲强度作用,那就意味着CF-SMC部件的壁厚可以比传统的SMC减少40%、因此基于刚性,如用CF-SMC替代标准SMC应该可以降低重量55%左右。

最近,欧洲热固性树脂的复合材料树脂公司推出了用于非A级表面的半结构和结构汽车部件的乙烯基酯碳纤维SMC(CF-SMC)。该乙烯基酯碳纤维新品的原材料和成型设备是由德国Ludwigshafen公司提供。所产CF-SMC可提供极好的可模塑性,很轻的重量和高的机械性能。组份为Atlac XP810乙烯基酯树脂和分散型大丝束(48K)碳纤维增强材。CF-SMC显示出良好的流动性和均匀的纤维分布性,闭模速度和固化时间可参照标准的SMC,用50Wt%纤维含量CF-SMC模压其比重为1.5%。模压件的力学性能(见表3-2)和比重明显优于同等的玻璃纤维增强的SMC。

表 (3-2) CF-SMC (纤维含量 50%) 力学性能

项目	测试标准	数值
拉伸强度MPa	ISO 527	175
拉伸模量GPa	ISO 527	27
断裂延伸率%	ISO 527	1
弯曲强度 MPa	ISO 178	315
弯曲模量GPa	ISO 178	23
断裂延伸率%	ISO 178	1.6

3.3 高效阻燃、低烟密度、低毒性环氧乙烯基酯树脂

轨道交通主要包括：火车(列车)，有轨电车，地铁，轻轨等。目前，我国人们长途出行最主要的交通工具是列车，对于大型城市的市内交通而言是地铁和轻轨等。

热固性复合材料以其固有的特性为铁路等轨道工业的发展作出了一定的贡献，然而热固性复合材料是基于有机分子结构的，该有机分子结构在着火情形下是一种潜在的可燃物。普通的不饱和聚酯树脂应用在铁路工业上存在的主要缺点是易燃、车辆停下和乘客撤离的时间不够。因此，世界各国均制定了不同的阻燃(包括烟和毒)标准、保护措施和条款来保护乘客的安全。

热固型复合材料在轨道交通上可应用的部件非常广泛，如在轨道设施方面，可做电缆槽架、走道格栅、格栅护栏、电器箱、防噪防眩板、灯罩、灯柱、站点售货亭、复合枕木等；在车辆车箱内饰件方面，可做车的门窗、座椅、墙板、顶板、地板、整体卫生间、盥洗间、集便箱、茶桌、行李架、空调风道等及其它部件。

用热固型复合材料来制作上述部件其主要优点如下：

- 1、与金属相比具有高的强度重量比且导热系数低，从而达到节省重量和燃料的目的；
- 2、制作工艺简单，成本低，可一次成型，达到低的投资和生产成本；
- 3、高度的“设计弹性”，它不仅有可作出复杂形状的能力而且可生产轻质中间发泡刚性的三明治结构；
- 4、防腐蚀，使用寿命长；
- 5、降低噪音、抗磁、绝缘、隔音，达到环保要求。

为了降低着火时其本身作为一种可燃物而造成更大的损失，世界各国的各大不饱和树脂供应商投入了大量人力物力开发制造了许多阻燃树脂以满足不同部件的应用要求。

初期的阻燃树脂主要出发点是难燃及不燃，在实际应用中，人们发现，在火灾中大多数死者是被烟熏窒息昏迷而阻碍逃生。基于此结果，对阻燃的概念增加了低发烟和低烟毒的指标。

传统俗称的反应型阻燃树脂在阻燃性能方面可以达到有关的阻燃要求，但其在发烟量和烟毒性方面很难满足日益严格的标准。因此一类新型的添加型不饱和阻燃树脂随之被开发。添加型阻燃树脂是泛指在不饱和聚酯树脂(含阻燃和非阻燃)中加入固体阻燃剂制造的阻燃树脂。该树脂是一种能达到难燃、低发烟和低烟毒甚至无毒的指标。

起初的阻燃树脂是在分子单体骨架结构上或以添加剂的形式引入卤素，并配以三氧化二锑(sq01)关联剂来解决的，尽管这是一个非常有效的阻燃系统，但是生命是复杂的，卤素系统在着火时会产生大量的又浓又黑的烟，此烟会使人昏迷和阻碍逃生。接着，人们采用另外的阻燃方法是加入水合氧化铝，水合氧化铝是一种无机粉末，在受热时会吸热分解成氧化铝和水蒸气，当它与热固性复合材料相结合后，在着火情况下，水合氧化铝作为阻燃添加剂通过冷却和水蒸气稀释空气中的氧来达到阻燃效果。作为伴随功能，水蒸气同时起着烟雾抑制的功能，水蒸气是无毒的，因此水合氧化铝是一种很好的低发烟、无毒性阻燃剂。这类树脂主要是邻苯和间苯等通用型不饱和树脂，这类树脂在通过添加大量阻燃填料后，树脂粘度一般较高，施工工艺性较差，并且FRP制品的物理机械性能下降较大。

其它类型的阻燃树脂还有丙烯酸改性树脂(如MODAR树脂)和酚醛树脂等。

亚什兰公司解决了添加型阻燃树脂由于加入大量阻燃剂造成的施工工艺性能不良的问题，其阻燃树脂HETRON系列和MODAR系列，同其它热固型不饱和树脂一样，在施工工艺上，可被用作手糊、喷射、SMC&BMC、RTM，真空模型和注射模型、挤拉等，根据加工件数和经济性可选择不同型号的阻燃树脂在不同的工艺中应用。上述两大系列阻燃树脂已在英吉利海峡隧道内的电缆桥架、法国TGV、中国的新型列车、地铁设施等许多轨道交通项目上得到成功应用。国内树脂厂商也开展了这方面的研究，并取得一定的成果，尤其是上

海富晨化工有限公司推出的RESAFE系列改性丙烯酸阻燃树脂，在高效阻燃、低烟密度、低毒性等方面达到国外水平，在某些性能上超过进口树脂，如其良好的制作工艺性、所制FRP制品物理机械性能较高。该树脂得到美国相关机构的测试认证，替代其进口阻燃树脂，在北京地铁、台湾新干线、阿根廷地铁、GE基础项目等国内外的高铁和地铁项目中得到大量成功应用。

树脂	类型	认证
RESAFE 928FR	阻燃型低烟密度 环氧丙烯酸树脂	UL94 V0认证
		RoHS检测认证
RESAFE 958FR	特种低发烟 阻燃型树脂	BS 6853 Iaj认证 (SGS)
		NFRA 130:2010认证 (SGS)
		RoHS检测认证
RESAFE 968FR	低毒性阻燃型 改性丙烯酸树脂	DIN5510-2认证 (SGS)
		NF F16-101; 1988 F0、M1认证 (SGS)

3.4 柔性环氧乙烯基酯树脂

柔性乙烯基酯树脂与传统的环氧乙烯基酯树脂相比，其延伸率更高，粘接强度大大的提高，抗冲强度提高近4倍，层间强度提高20%，并具有独特的耐磨性。与Kevlar纤维或其它增强材料合用，制作高强度和耐疲劳的制品，如运动或军用头盔、帆船等。国内的上海富晨FUCHEM 810树脂就属于这类橡胶改性的柔性环氧乙烯基酯树脂。

该树脂在高速列车火车头上得到应用。意大利ETR500高速列车的车头前突部分采用的是芳纶纤维增强柔性环氧乙烯基酯树脂的FRP复合材料，采用真空树脂渗透工艺成型。用这种材料模型成型的符合空气动力学线型要求的车头具有优异的抗冲击能力，当列车以300KM/h速度行驶时有很好的尺寸稳定性。

4、总结

进入二十世纪八十年代以来，许多世界著名的车辆制造商投入大量人力、物力开展了复合材料技术和先进复合材料在汽车工业的应用研究，八十年代后期，复合材料车身外覆盖件得到大量的应用和推广，如发动机罩、翼子板、车门、车顶板、导流罩、车厢后挡板等，甚至出现了全复合材料的卡车驾驶室和轿车车身。据统计，在欧美等国车辆复合材料的用量约占本国复合材料总产量的33%左右，并成增长态势。复合材料也从制造简单的车辆非承力件进入制造承力件，复合材料作为外车辆的外覆件的使用向汽车的内饰件和结构件方向发展。并先后研制成先进复合材料驱动轴、板簧和全复合材料汽车底盘和车身。法国SORA公司为雷诺汽车公司开发了全复合材料轿车车身和重型卡车驾驶室。上海通用柳州公司和东风公司计划推出全复合材料的家庭用小轿车。

综上所述，复合材料在车辆制造上的得到日益广泛的应用，迫切需要研究开发出可使产品质量更稳定、生产效率更高、成型加工费用更低的新材料、新工艺。现在的复合材料成型不限于手糊、模压、缠绕等，新的工艺方法如RTM、树脂传递模型、RRIM、滚动模压SMC成型、拉挤、热压罐等相继出现；其基体树脂由传统的通用邻苯、间苯树脂、环氧树脂、酚醛树脂向高性能的环氧乙烯基酯树脂发展；增强材料也由玻璃纤维向高性能的碳纤维、芳纶纤维等发展。这些高性能材料的使用，大大改善了复合材料的结构、性能，提高了成型速度和制造质量，加速了复合材料在汽车上的实用化进程。相信，随着车辆工业发展的需要，将会开发出各种性能的原料材料来满足适应和推动日益增长车辆工业的需求。

摘要：本文对双酚A型环氧乙烯基酯树脂及各种纤维增强层合板的耐碱性进行了比较。

关键词：乙烯基酯树脂；耐碱性；纤维层合板

1、前言

由丙烯酸（或甲基丙烯酸）与环氧树脂进行开环酯化反应而得到的产物称之为乙烯基酯树脂，其工艺性能和饱和聚酯树脂相似，化学结构又和环氧树脂相近，并且由于乙烯基酯树脂较通用型饱和树脂的酯键含量为低，故具优良的力学性能和耐腐蚀性能，目前正作为一种性能优良的耐腐蚀树脂在化工防腐蚀设备和工程中得到广泛应用。但由于在合成乙烯基酯树脂过程中采用的原料及合成方法的不同，树脂的耐腐蚀性能差别甚大，以至在实际使用中，由于选用的基体树脂或增强材料的不适当而导致防腐蚀的失效。因此，对乙烯基酯树脂及树脂为基材的复合材料的耐蚀性进行评价是必需的。其中对乙烯基酯树脂材料的耐碱性试验评价是一种快速而有效的方法。本文就乙烯基酯树脂和纤维增强材料挂片在静态条件下的耐碱性进行了实验，其结果对于防腐蚀玻璃钢制作或其它防腐蚀工程处理中的选材具有指导作用。

2、试验

2.1 原材料准备

试验用的一般用品均来自江苏富丽化工集团公司，如固化体系均是江苏富丽化工集团公司出产的甲乙酮和钴液，其它材料如下：

2.1.1 乙烯基酯树脂

选取了几个典型品种：

- 1号树脂——进口的标准双酚A型环氧乙烯基酯树脂；
- 2号树脂——富晨公司的854标准双酚A型环氧乙烯基酯树脂；
- 3号树脂——异氰酸酯改性的丙烯酸双酚A型环氧乙烯基酯树脂；
- 4号树脂——富马酸改性的甲基丙烯酸双酚A型环氧乙烯基酯树脂。

2.1.2 增强材料

糊制复合材料层合板用的玻璃纤维制品均二五三厂产的，分别是WM50的表面毡和EWR400-90的C-玻纤布；有机纤维采用上海火炬工业用布厂的有机纤维布，分别是116晶格布（涤纶）、维纶295-105、锦纶601。

2.2 试验条件

2.2.1 树脂浇铸体耐碱性的试验方法：

按饱和聚酯树脂浇铸体耐碱性测定方法（GB7194-87）进行，树脂浇铸体的尺寸为 $\Phi 10\text{mm} \times 20\text{mm}$ ，过氧化甲乙酮用量为2%，奈酸钴用量为4%，固化后的试样在室温下放置24小时，并经后固化处理，后固化条件为80℃和100℃各2小时。浸泡温度为100℃，介质为10%的氢氧化钠溶液，试验期龄选取10h、50h、100h，分别考察浸泡前后的试件外观、重量和巴氏硬度变化。

2.2.2 玻璃纤维增强层合板的耐碱性试验方法：

按玻璃纤维增强热固性塑料耐化学药品性能试验方法（GB 3857-87）进行，采用C-玻璃纤维增强材料，玻璃钢挂片的尺寸为80×15×3.2mm。铺层结构为2层表面毡+8层玻纤布+2层表面毡，试样的外侧用纯树脂封边，并经80℃和100℃各2小时的后固化处理。试样在80℃的10%的氢氧化钠溶液中浸泡7天、14天和28天后，分别考察浸泡前后的试件外观、巴氏硬度和弯曲强度变化。

2.2.3 有机纤维增强层合板耐碱性的试验方法：

试验参照玻璃纤维增强热固性塑料耐化学药品性能试验方法（GB 3857-87）进行，挂片采用有机纤维与玻璃纤维共同增强，挂片的尺寸为80×15×3.2mm。铺层结构为4层有机纤维布+6层玻纤布+4层有机纤维布，试样的外侧用纯树脂封边后，并经80℃和100℃各2小时的后固化处理。试验温度为80℃，介质为10%的氢氧化钠溶液，试验期龄为7天、14天和28天，分别考察浸泡前后的试件外观、巴氏硬度和弯曲强度变化。

3、试验结果

3.1 树脂浇铸体的耐碱性比较：其中3号树脂和4号树脂经50小时浸泡后，树脂表面有乳化现象，因此100小时的试验对这两种树脂不适用。见表3.1。

表3.1 乙烯基酯树脂浇铸体的100℃耐碱性比较

期龄	树脂	重量变化率(%)	硬度保留率(%)	试样外观
10h	1号	+0.15	91.4	不发粘、有光泽
	2号	+0.14	91.3	不发粘、有光泽
	3号	+0.16	84.7	不发粘、有光泽
	4号	+0.20	85.2	不发粘、有光泽
50h	1号	+0.44	80.6	不发粘、有光泽
	2号	+0.43	80.1	不发粘、有光泽
	3号	-0.50	69.7	表面有乳化现象
	4号	-0.30	70.8	表面有乳化现象
100h	1号	+0.16	74.9	不发粘、有光泽
	2号	+0.17	74.6	不发粘、有光泽
	3号	-	-	-
	4号	-	-	-

3.2 玻璃纤维增强层合板耐碱性试验：

见表3.2。由于挂片的外侧采用纯树脂封边，在长期的浸泡中，可能会出现封边树脂脱落现象，因此不把重量变化作为考察项目。

3.3 有机纤维增强复合材料层合板的耐碱性比较：

在该试验中选取耐碱性较好的2号乙烯基酯树脂，选用不同的有机纤维与C-玻纤复合糊制的层合板，同样不考察重量变化率，见表3.3。

表3.2 玻璃钢挂片的80℃耐碱性比较

期龄	树脂	硬度保留率(%)	弯曲强度保留率(%)	试样外观
7d	1号	86.5	82	表面略有乳化
	2号	86.9	81	表面略有乳化
	3号	70	60	表面乳化
	4号	68	54	表面乳化
14d	1号	78	75	表面乳化
	2号	77	76	表面乳化
	3号	61	40	表面发粘、乳化
	4号	58	35	表面乳化、发粘
28d	1号	65	60	表面发粘
	2号	67	61	表面发粘
	3号	48	28	乳化严重
	4号	42	20	乳化严重

表3.3 有机纤维增强挂片的耐碱性比较

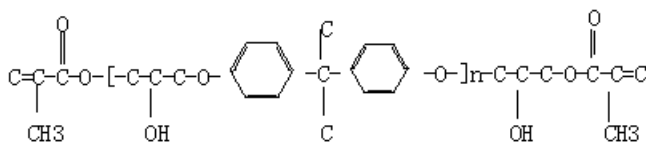
期龄	项目	涤纶	维纶	锦纶
7d	硬度保留率 (%)	87	92	95
	弯曲强度保留率(%)	90	95	100
	试样外观	有光泽	有光泽	有光泽
14d	硬度保留率 (%)	76	84	84
	弯曲强度保留率(%)	80	87	97
	试样外观	略有乳化	有光泽	有光泽
28d	硬度保留率 (%)	63	75	80
	弯曲强度保留率(%)	61	81	95
	试样外观	乳化	略有乳化	有光泽

4、讨论

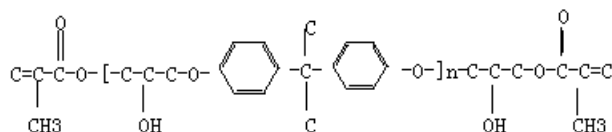
4.1 乙烯基酯基体树脂耐碱性的讨论

从表3.1中可以得知，1号树脂和2号树脂（854树脂）的耐碱性相近，而3号树脂和4号树脂的耐碱性略差一点，这一点可以从基体树脂结构上分析：1号树脂与2号树脂一样，属于甲基丙烯酸与双酚A型环氧树脂作用而成的一种标准环氧乙烯基酯树脂；3号树脂是异氰酸酯改性的丙烯酸双酚A型环氧乙烯基酯树脂，而4号树脂是在富马酸对双酚A环氧扩链的基础上再与甲基丙烯酸作用而成。有关化学结构见图4.1。大家知道，树脂浇铸体的耐碱性好坏主要与树脂固化后的交联密度高低、酯键含量多少和酯键的保护程度有关。若采用富马酸改性，它在提高

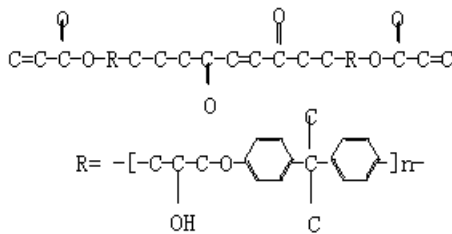
树脂固化交联程度的同时，酯键的含量也较标准型乙烯基树脂高40-50%，因此其耐碱性是两个因素作用的综合结果；若采用丙烯酸合成，那树脂中的端基处缺乏甲基对酯基的保护，而甲基的位阻作用可以较有效的延缓树脂结构中酯基的水解。



1号、2号树脂的结构



3号树脂的化学结构



4号树脂的化学结构

图 4.1 几种乙烯基树脂的化学结构图

1号和2号树脂由于酯键含量相对较低，又加上甲基对酯基的保护作用，因此树脂的耐碱性比较好；3号树脂中虽缺乏甲基对酯键的保护作用，但由于采用异氰酸酯改性，提高了树脂固化后的交联度，因此改性后的3号树脂耐蚀性能总体上也是不错的；4号树脂是我国特色产品，较好地利用了富马酸的低成本优势，但从真正意义上说，它不属于乙烯基酯树脂，而是乙烯基酯树脂与双酚A不饱和聚酯树脂中的一个过渡品种。4号树脂的耐碱性是高交联密度与高酯键含量的综合结果，4号树脂的耐碱性总体上不错，但劣于1号树脂或2号树脂。

4.2 玻纤增强玻璃钢挂片的耐碱性讨论

从表3.1中可以看出：纯树脂浇铸体的耐蚀性虽有差别，但均是比较良好，而从表3.2中的玻璃钢挂片经碱液浸泡后的腐蚀情况总体上均较差，这与选用的增强材料是玻璃纤维有关，因为C-玻璃纤维耐碱性差。但不同挂片的耐碱性差别还是比较明显的。其中1号和2号树脂挂片有乳化现象，而3号树脂与4号树脂的挂片的力学强度下降显著，但3号树脂挂片略优于4号树脂，这些现象可以从腐蚀的机理上得到解释。

从宏观上，各种化学介质对玻璃钢的腐蚀大致有三种：（1）介质首先先侵入玻璃钢间隙、气孔等缺陷中；（2）进而渗透到层间，引起玻璃钢的溶胀；（3）侵蚀树脂表面，引起树脂与纤维的脱落。玻璃钢在介质中的弯曲强度变化率实际上就是介质侵入、渗透和侵蚀的综合结果。而树脂基体与玻璃纤维界面的性能对玻璃钢耐蚀性影响较大，较好的界面浸润性可以保证树脂与玻纤的良好结合，从而表现出玻璃钢的耐碱性能相对较好。

从结构上分析：玻璃钢是一种复合材料，树脂粘结玻璃纤维使其成为一体。纤维起“骨架”作用。在玻璃钢

成型过程中，树脂的各不饱和官能团发生反应、交联最后达到固化。但固化后的乙烯基酯树脂仍有酯键，这些酯基的性能和数量直接影响树脂的碱性能，因为酯键在碱液中易受到水解破坏。乙烯基酯树脂的酯键水解难易程度直接影响玻璃钢制品的耐碱性能。

用1号和2号树脂制作的玻璃钢挂片，由于树脂基体的酯基的含量比较低，耐碱性较好，另外树脂中较高的羟基含量保证了树脂与玻纤良好的界面结合，从而延缓了腐蚀介质对玻璃钢的渗透过程，保证了玻璃钢挂片有较好耐碱性；3号树脂的耐碱性相对较差，经碱液浸泡，基体树脂水解后，导致腐蚀介质渗透到结构内部，使起增强作用的玻纤被腐蚀，力学性能下降，但由于采用TDI改性，提高了树脂中的分子极性，改善了与玻纤的浸润性，较好的界面结合性能延缓了腐蚀速度，因此树脂基体的耐碱性虽然略差一点，但玻璃钢挂片的耐碱性相对4号树脂有所提高；耐碱性相对较弱的4号树脂经碱液腐蚀后，使玻璃钢结构中的玻纤较早受破坏，导致结构的力学性能的下降明显，另外由于不饱和双键含量较高，以致在树脂基体充分固化后产生的收缩比较大，收缩内应力易导致在玻璃钢中产生不易觉察的细微“裂纹”，包括在与玻纤结合的界面处，这些裂纹的存在容易使碱液渗透到玻璃钢结构内部，因此4号树脂制作的玻璃钢挂片的耐碱性在4种试验挂片中最次。

因此，为了提高乙烯基酯树脂玻璃钢的耐碱性能，必须在选用耐碱性好的树脂基体的同时，同样应选用耐碱性较好的其它增强材料。但同时注意，树脂基体与增强材料的良好结合性对提高耐碱性也是比较重要的。

4.3 有机纤维增强复合材料的耐碱性比较

在防腐蚀玻璃钢制作中，由于腐蚀介质的千差万别和玻璃纤维本身的特点，例如不耐氢氟酸和碱，使玻璃钢在防腐蚀领域中的使用范围受到了一定的限制。有机纤维与玻璃纤维相比具有较好的耐化学腐蚀性能，特别是在耐水、耐氢氟酸和耐碱性方面有其独到之处。但树脂基有机纤维复合材料的缺点是力学强度较玻璃纤维差，因此我们试验中兼顾两者的优点，混合使用玻璃纤维和有机纤维制作树脂基复合材料，选择了几种有机纤维和耐碱性能良好的854标准双酚A型环氧乙烯基酯树脂糊制成层合板进行耐碱性试验。

由表3.3中的数据可以看出：在80℃条件下，涤纶不能达到耐碱性要求；维纶的耐碱性尚可；锦纶的耐碱性良好。这是因为涤纶的化学组成是聚酯纤维，含有大量的酯键，在80℃碱液作用下易水解；维纶的化学构成是聚乙烯醇缩甲醛，常温下耐碱性良好，但耐热水性不好；而锦纶的化学构成为聚酰胺，不含酯键等易水解的基团，能耐碱液介质的作用。

综合以上不同的树脂基有机纤维的耐碱性比较，可以得出：涤纶不能适用于耐碱性场合，维纶纤维可用于耐碱，但高温使用情况下不推荐；而锦纶适宜于耐碱性场合使用，包括在80℃的温度条件下。

5、结论

综合以上的试验结果得出：为了提高纤维增强复合材料的耐碱性，一是选择耐碱性较好并能与纤维浸润性良好的乙烯基树脂；二是选择锦纶等耐碱性较好的有机纤维；三为了提高有机纤维增强复合材料的强度，建议与玻璃纤维复合使用以提高强度。

摘要: 本文对涂层附着力的形成、影响因素、检测方法等进行了阐述和分析;对目前在FGD系统的鳞片衬里中常用的几种专用底涂层进行了粘接强度的检测和对比筛选;提出了涂层附着力应采用在线定量的检测方法。

关键词: 树脂鳞片衬里 底涂层 粘接强度

1、前言

近年来国家的环保法规要求火力发电厂减排含硫燃煤烟气,因此新、老电厂纷纷上马烟气脱硫系统(FGD)。在选用的脱硫工艺中,湿法石灰石洗涤法是目前国内烟气脱硫技术中最为成熟也是应用最多的工艺。然而该工艺中处于不同温度下的干、湿烟气对洗涤吸收塔、烟道等碳钢金属设备、管道的腐蚀问题也随之产生。在现阶段最为经济和有效的防腐蚀措施是在碳钢表面进行环氧乙烯基酯树脂玻璃鳞片衬里涂覆,其形成的鳞片衬里层能有效防护碳钢基体免受含硫烟气的侵蚀。而作为树脂鳞片衬里与碳钢基面承上启下的底涂层,所起到的作用不仅要与衬里层配套,同时要求与碳钢基面粘接完好,并能满足不同温度等工况条件下的使用要求。但是我们发现现有底涂层的粘接性能或多或少存在着缺陷和不足:1)采用环氧树脂作底涂,与碳钢基面的附着力比较好,但是与后涂的环氧乙烯基酯树脂玻璃鳞片衬里不配套,其层间粘接性能不能满足工艺要求而常常造成脱层现象的发生。2)采用环氧乙烯基酯树脂作底涂,解决了与鳞片衬里层的配套,但是与碳钢基面的附着力往往不能满足高温工况下的使用要求。

本文将对涂层附着力的形成、影响附着力的因素、附着力的检测方法等进行阐述和分析比较;同时对国内目前在FGD系统的鳞片衬里中常用的几种专用底涂层进行了粘接强度的检测和对比筛选;提出了涂层附着力应采用在线定量的检测方法。

2、试验部分

2.1 底涂料:

- A: 以日本进口环氧乙烯基酯树脂为主体的底涂料—由江苏某日资企业生产。
- B: 以国内某日资企业提供环氧乙烯基酯树脂为主体的底涂料—由江苏某防腐蚀工程公司生产。
- C: 以国内某台资企业生产的环氧乙烯基酯树脂为主体的底涂料—由河南某防腐蚀工程公司提供样品。
- D: 以上海富晨化工的环氧乙烯基酯树脂为主体的底涂料。

上述4种产品均具备作为底涂层所应有的施工工艺特性,且防流挂性佳,都已预促进。试验用的固化剂采用MEKP(江苏前进化工厂产品)。

2.2 试样制备和检测方法

1. 拉伸剪切法:按GB/T 7124-1986 制做钢-钢剪切试件:先对钢片进行机械打磨处理,再将配制好的底涂料均匀地涂在待粘表面上,最后将钢片叠合搭接起来,搭接长度为12.5mm,粘接面积312.5mm²。每组为5个试件。

试样在室温25℃下养护3天后,分别经过:1) 130℃、160℃、180℃各2 hr;2) 180℃下7天的热环境中,取出后在室温25℃下,采用WDZ万能材料试验机(承德精密试验机厂产品)以2mm/min速度进行拉伸检测。

2. 现场拉开测试法:在150*150*5的单面钢板上进行喷砂除锈达到Sa2.5,粗糙度75微米左右,再将配制好的底涂层涂覆在钢板上。钢板试样在室温25℃下养护3天后,分别经过1) 130℃、160℃、180℃各2 hr;2) 180℃ 7天热环境中。取出后,在室温25℃下,按ASTM D4541方法,采用进口“液压式粘合度测试仪HATE”,将专用胶结剂涂抹在金属圆柱体粘接头上,再将金属圆柱体粘接头粘合在有底涂层的钢板上,放置1 hr后进行检测。每组5个试样。金属粘接头的Φ19.2,粘接面积 280.0mm²。该仪器的测量范围是1~18Mpa。

3、结果与讨论

3.1 涂层附着力的形成

防腐蚀涂层是否能发挥作用，除了要求其耐各种腐蚀环境（如：介质、作用量、温度、湿度等）和耐老化外，更要求它与基材紧密地附着，并具有很好的内聚强度，这样才能屏蔽各种有害化学介质与基材的接触。而当涂层与基材、底涂层与中涂层或面涂层之间的附着力小于外应力或内应力时，涂层往往会发生起壳、开裂甚至剥落等现象。因此附着力是涂层起作用的基础。尽管研究人员对于附着力的本质和附着力理论至今尚有不同的认识，但是基本认为附着力是由化学键、分子间作用力和机械锚固力这样三类作用力所形成。

1. 化学键

化学键分为离子键和共价键两大类。离子键是由带负电荷的阴离子和带正电荷的阳离子结合而成。例如氯化钠，其离子键能很高，结合很牢固，熔点高达1000℃以上。共价键则是通过原子间共享电子对而结合的。有机化合物都是通过共价键结合在一起的，但是共价键中的共享电子对由于原子电负性不同，它们并非等同分配，这样就产生了极性，即形成了极性键；即使相同原子之间的非极性键，当在外界电场的作用下也可能因极性而产生诱导偶极。同时在有机大分子中，由于共价键分布的不均一，也导致了分子产生偶极，这也是分子间二极作用力的基础。

还有一类化学键即配位键是由带孤对电子的高电负性原子（N，O，F）与带空轨道的金属原子或离子结合而成的化学键。涂料作为由无机颜料、填料与有机成膜物所组成的多相分散体系，可与无机基材的金属、混凝土或与有机聚合物基材的塑料、橡胶等结合，并通过配位键改进各种组分及与基材的结合。

显然，底涂层通过化学键与基材的结合能达到最佳的附着力，这是人们希望得到的结果。通常认为：底涂层的附着力经拉开法测定大于10Mpa以上时就可能有部分化学键结合。但至今为止已证实的经化学键结合的底涂类型很少。

2. 分子间作用力

分子间作用力对附着力的贡献最大。分子间作用力分为范德华力、色散力、诱导力。它们都是以分子固有的极性或诱导产生的偶极为基础，从而经相互吸引而结合。分子间作用力中最强和最重要的是氢键，它主要由-OH、-NH上的活性氢原子与氧或氮原子上的负电性孤对电子结合而成。其键能介于化学键与分子间作用力之间。

如果基材表面是惰性的，那么所有的附着就不可能发生。幸运的是大多数表面或多或少是活性的，或者经过适当的表面处理达到必要的极性：1) 经过喷砂除锈的钢铁表面是高度活性的，其表面能可达几百毫牛每米；但它很容易从空气中吸附水分子生成水化铁化合物-Fe-OH；它不仅是高极性，也为化学结合提供了官能团。2) 混凝土本质上就是水化的硅酸盐，具有高极性，但其低机械强度、多孔性和吸湿性对底涂的附着带来负面影响，因此一般都要求先采用封闭底漆。

3. 机械作用力

一般认为机械作用是对附着力做出贡献的第三种作用力。众所周知，在粗糙的表面的涂层附着会比平滑表面要好。一种观点认为通过打磨操作后可能产生了更多的活性中心，有利于化学键或分子间作用力结合。另一种观点认为由于涂料流入并填充了粗糙面中的孔穴，从而增强了基材和底涂料之间的机械锚固作用。

在基材的表面处理中一般都对表面粗糙度有要求，尤其是难附着的基材。此外，对于热固型的环氧、聚氨酯和不饱和聚酯等涂料，固化后往往生成很平滑的涂层，由此带来重涂性差的问题。由于涂料本身是极性的，如果发生重涂不良现象，则显然是层间结合力差，因此机械锚固力的作用不可忽视。

3.2 影响涂层附着力的主要因素

1. 涂层与基材界面上水的积聚。由于水对金属的亲合力要高于一般高聚物对金属的亲合力，所以水能插入其间，取代高聚物的吸附。界面上的水可能来自施工时金属表面原来吸附的水膜，它将影响涂层的原始附着强度；也可能是在使用过程中涂层表面渗入或由破损处进入的，从而使涂层的附着力逐渐下降。所以在高湿的环境下涂层的附着力下降较快。

2. 内应力的积聚。涂层在固化后期由于溶剂挥发、进一步的固化交联、小分子物浸出等因素，使得涂层产生体积收缩而形成内应力。在反复的冷热、干湿循环中，由于涂层和基体涨缩不一致，使界面产生反复的相对位移，同时也会形成破坏性应力。当内应力积聚至大于附着力时，涂层便会脱开。如小于附着力而大于内聚力，涂层便会开裂。我们知道，内应力的形成与高聚物的结构也有关系：低模量的柔性涂层能通过分子构象变化而消除内应力，而高交联的刚性涂层则不能。片状或纤维颜料、填料也能降低涂层的内应力，这是因为颜料、填料与高聚物间的微观开裂面导致局部释放了应力。

3. 基材面上的杂质。涂装前基材面上存在的各种各样杂质会严重损害涂层的耐久性。杂质可能是干性物质，也可能是湿气或液相物质，如灰尘、磨粒残粒、油脂、胶带上的胶、焊渣焊烟、煤灰、污损海生物等，这些都能影响大多数涂层的附着力。

如果这些杂质是吸湿性或水溶性的，那么对涂层的损害显得更为严重。水分和湿气通过涂膜，被水溶性杂质所吸收驻留，这就是渗压起泡的根本原因。使用高压淡水冲洗基材表面是最合适的方法，它可以有效除去表面污物，而且能有效地清除可溶性盐分，特别是隐藏在点蚀深处的盐分。

对于油脂的清除，使用溶剂清除并不是一个好办法。较大块的油脂如果用布蘸了溶剂去清除，只会污染更多的地方，因为抹布也被油脂所污染了。对于小面积的油脂，可以多次更换干净抹布来清洗，如果是大面积，最好先用洗涤剂清洗，再用清水冲洗。

3.3 涂层自身的力学性能

涂层实则上是一种粘弹体，涂层的常规力学性能指标有硬度、柔韧性、耐冲击性、耐磨损性等。力学性能可以综合地反映在因外力而产生的变形大小，而力学性能又与温度有关。考虑涂层如何长期适应所承受的外力时，应首先考虑应力-应变特性和玻璃化温度。

玻璃化温度 T_g 控制着高聚物的力学性能，而 T_g 则决定于高聚物分子结构。刚性分子链和高的次价力可以提高 T_g ，而颜料、填料对 T_g 的影响力不大。防腐蚀涂层应该在 T_g 高于实际运行温度下使用，这意味着涂层在使用环境下的力学性能将变化很小。

涂层的力学性能决定于所承受的机械应力与高聚物结构内部产生的应变分布状况间的关系。涂层应力-应变特性与高聚物种类、颜料、填料种类和浓度有关。当颜料、填料浓度低于临界颜料体积浓度范围内时，随着浓度提高，涂膜的拉伸强度提高而延伸性下降。涂膜的拉伸强度和伸长率很能说明使用性能：低的伸长率和低的拉伸强度说明涂膜硬而脆，使用中不耐久；低的伸长率和高拉伸强度说明硬而韧，说明耐磨性好；高的伸长率和低的拉伸强度说明涂膜柔软具有弹性；而两值均高则为强韧的强性膜。

3.4 附着力的测试方法

3.4.1 测定涂层附着力的3个GB标准：

1. GB/T 1720-1989 漆膜附着力测定方法。通常称“划圈法”。该法的缺点是难以判断复合涂层之间的层间附着力。

2. GB/T 9286-1998 色漆和清漆漆膜的划格试验。通常称“划格法”，是划格和胶带粘贴拉开法相结合的简单实用的评价方法。该法的缺点是涂层的厚度、强度；涂层的表面清洁度、粗糙度；环境的温度和湿度；胶带的强度、压紧胶带用力、胶带剥离角度和速度等都对测试结果有影响。

3. CB/T 5210-1985 涂层附着力测定法（拉开法）。通常称“实验室拉力机法”，它等效采用了ISO4624-1978“色漆和清漆-附着力的拉开试验法”。

拉开后可能出现以下情况：

- (1) 底涂层与底材拉开，说明它们之间附着不良；
- (2) 底材内聚开裂（塑料、混凝土等内聚强度低）而涂料与底材附着良好；
- (3) 涂层之间拉开，说明层间附着不良；
- (4) 涂层内聚拉开，说明涂料与底材的附着强度大于涂层内聚强度。

拉开法比较科学和全面地测试复合涂层与底材之间附着力状况，目前在重防腐涂料性能的实验室测试中应用越来越多。但是它需要比较昂贵的拉力机，制备样品的周期比较长，而且最主要的是它不适合在现场测试。

3.4.2. 日本的“拉伸剪切法”

日本对于鳞片衬里提出涂层附着力的检测方法是采用的“拉伸剪切法”，它相当于中国的GB/T 7124-1986法，即将涂层直接作为胶粘剂，制作成钢-钢搭接的拉伸剪切试件。但是搭接面积日本的标准比中国的大一倍。为了便于与日本同类产品进行比较，我们在本文中采用了这种测试方法。它的缺点也是只能在实验室的拉力机上进行测试。

3.4.3 附着力的现场拉开测试法

符合ASTM D4541“便携式附着力测定仪测试涂层附着力方法（拉开法）”的美国产“液压式粘合度测试仪HATE”，是一种手动式、粘接头可复用的现场涂层附着力检测仪。它适用于钢材、混凝土等不同基材，拉力范围是1~18Mpa。

该附着力测试仪的原理是将一定面积的试验盘（圆柱体粘接头）用强力胶粘剂牢固地粘接在涂层上，试验盘通过压针与液压拉力仪器相连接，将手动液压力由压针垂直作用于底涂层，当试验盘与基材脱开时，拉力读数盘上的指示数据即为附着力（单位为Mpa）。在试验盘粘接后应保证足够的养护期，以达到胶粘剂的充分固化。该仪器与其他现场拉开法测试仪最大的不同点是：（1）不用垫盘切割器沿试验盘周边将涂层割开。（2）试验盘（圆柱体粘接头）采用不锈钢材质，经高温处理后，可以重复使用。

本文采用了这种试验仪器和试验方法，与拉伸剪切法一起作为筛选、评价涂层并控制涂层附着力的2个基本方法。

3.5 拉伸剪切强度的测定

拉伸剪切强度是直接评价涂料粘接强度好坏的一个重要指标。它避免了在其他附着力检测方法中采用胶接剂粘接涂层而可能产生的误差。图3.5-1-4是4种底涂层经过不同温度后，在室温下检测的结果。

表3.5 四种底涂层经过不同温度后的拉伸剪切强度保留率

保留率% 品种 温度	A	B	C	D
常温	100	100	100	100
130℃	46.23	47.85	55.20	110.86
160℃	26.99	22.90	49.88	107.98
180℃	24.85	17.41	25.02	79.08
180℃ 7天	24.33	17.27	24.77	73.17

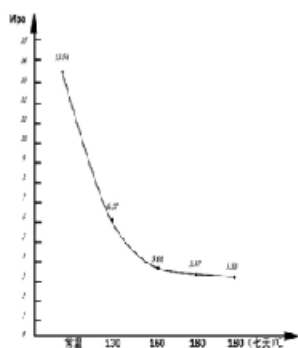


图3.5-1 A底涂层的温度与拉剪强度关系

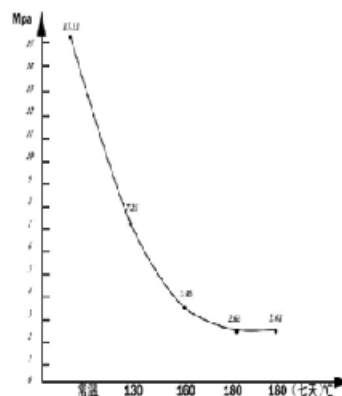


图3.5-2 B底涂层的温度与拉剪强度关系

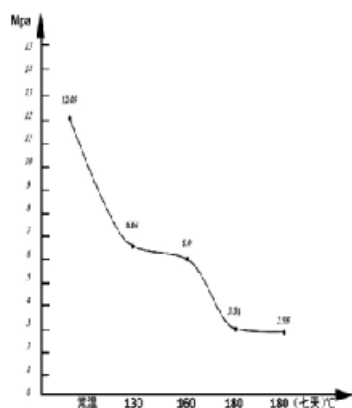


图3.5-3 C底涂层的温度与拉剪强度关系

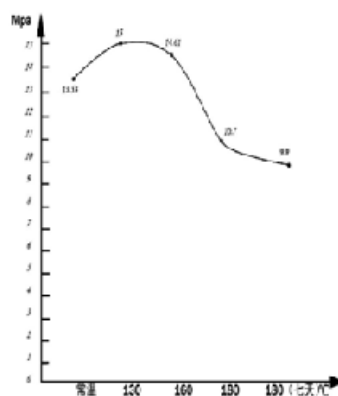


图3.5-4 D底涂层的温度与拉剪强度关系

从图3.5中可以看出，同样的底涂随着温度升高，其平均拉伸剪切强度逐渐下降，但下降幅度不一。其中D底涂层经过180℃ 7天后的平均拉伸剪切强度还在10Mpa左右，是其他3种底涂层的3-3.5倍，强度保留率仍在70%以上。4种底涂层的平均拉伸剪切强度保留率见表3.5，从高至低排列次序为：D>C>A>B。

3.6 拉开法粘接强度的测定

本文采用的拉开法是在涂装现场进行附着力检测的方法。它能直观和及时地表达涂层对基材的附着力质量。4种底涂层经拉开法测试的平均粘接强度见图3.6-1-4。

比较有意思的是4种底涂层经过高温以后的涂层附着力强度均大于其常温数据，而且常温下均是胶接剂与底涂层脱开。分析原因是：常温下底涂层表面由于厌氧作用而未能固化完全，胶接剂对底涂层表面没有起到应有的粘接作用，同时也说明底涂层与基层的结合力大于胶接强度。这表明拉开法有其局限性，同时也说明采用“拉伸剪切法”直接进行涂层粘接强度的测定与拉开法是可以互为补充的方法。

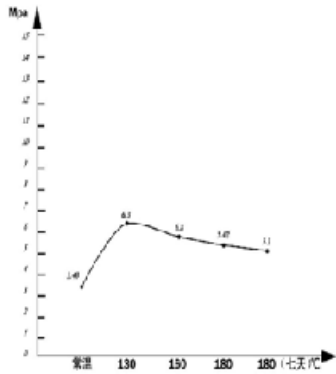


图3.6-1 A底涂层的温度与粘接强度关系

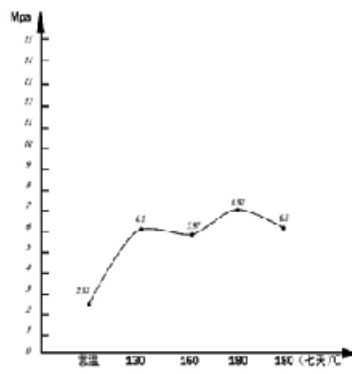


图3.6-2 B底涂层的温度与粘接强度关系

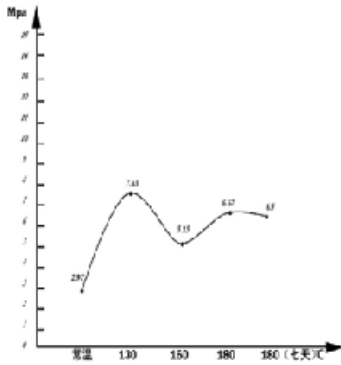


图3.6-1 A底涂层的温度与粘接强度关系

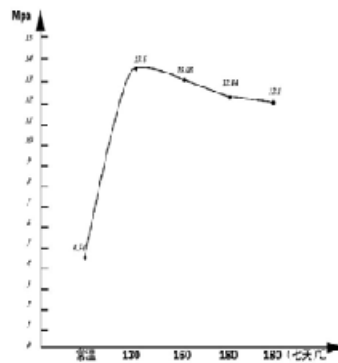


图3.6-2 B底涂层的温度与粘接强度关系

而在涂层直接经过高温后，底涂层达到了其应该有的固化度，从涂层的破坏形式看，均是底涂层与碳钢基材面脱开，这就是我们所需要的底涂层对基层的附着力。需要特别指出的是：D的粘接强度在4种底涂层中同样脱颖而出！如本文 第3.1节中提到的那样，这么高的粘接强度，是否还存在着涂层与碳钢基材之间的化学键合？这将有待我们进一步去研究证实。

我们试验所设定的130℃、160℃、180℃ 均是脱硫烟道、烟囱等运行所需要经历的温度点。所以在这些点上的粘接强度表征值，对现场施工质量的控制具有一定的指导意义，理应受到重视和关注。

前几年，对碳钢鳞片衬里附着力的检测方法通常是用涂有鳞片的试块在一定温度和时间下烘烤后，观察其是否开裂、脱层，进而来推断施工衬里层的附着力质量。这个方法尽管简单、方便，但是样板毕竟是样板，不能代替施工的实际衬里层，同时也缺乏定量判断的依据。而现场拉开法是可以弥补这一缺陷的重要方法之一，同时也为用户提供了一种筛选底涂层品种的快捷方法。

4、结语

通过对涂层附着力的形成、影响因素、测试方法的分析、比较，选用了拉伸剪切法和现场拉开测试法对4种鳞片材料的底涂层进行了与基材的粘接强度测试。发现D品种是一种比较理想的底涂层。同时该涂层也已进入工程应用。相信随着科技的发展，会有越来越多的新型功能性底涂料出现，这对于保护金属基面免受腐蚀，将有积极意义。

王天堂 黄志强* 籍文豪* 陆士平

(上海富晨化工有限公司 上海 200233, *上海发电设备成套设计研究所, 200240)

摘要: 本文介绍了乙烯基特种涂料的特点, 以及目前国内电厂烟囱的实际运行情况, 讨论了VEGF材料在脱硫烟囱中应用的技术可行性, 并就VEGF在烟囱防腐蚀应用中可能采用的技术措施进行了试验表征和分析。

关键词: VEGF 涂料 脱硫烟囱 应用可行性

1、前言

我国是一个能源结构以燃煤为主的国家, 大气污染属煤烟型污染, 粉尘、二氧化硫(SO_2)、氮氧化物(NO_x)是我国大气的主要污染物。如2000年我国燃煤电厂的 NO_x 的排放量达到290万吨。由于我国能源结构的特点, 导致了酸雨的环境污染和较多的腐蚀情况, 因此对于燃煤发电厂中产生大量的二氧化硫或氮氧化物的防治是势在必行。目前国内外较为有效的手段是烟气脱硫(Flue Gas Desulfurization 简称“FGD”)。而采用湿法石灰石洗涤法是当今世界各国烟气脱硫技术中应用最多也是最成熟的工艺。2003年我们国家的湿法脱硫设备国产化率已在96%以上, 预计到2010年, 国产化率可达100%。虽然脱硫后烟气中含有的腐蚀性介质含量较少, 但由于脱硫后烟气的温度一般都在硫酸的露点以下, 因此对于不同结构形式的烟囱内壁, 均有不同程度的腐蚀发生。而我们国内针对脱硫烟囱的防腐蚀措施, 无论在烟囱的设计、施工等标准规范方面, 还是在工程实际应用上面, 都存在着空白或没有足够的经验积累。目前国内新烟囱选择了钛材, 但钛材不仅成本高, 而且目前市场供需矛盾明显, 是否能满足防腐蚀要求还需要观察和跟踪。由于VEGF乙烯基特种涂料已成功应用于烟气脱硫装置, 积累了比较丰富的经验, 因此我们来探讨VEGF特种涂料在烟囱中的防腐蚀应用可行性, 这不仅为新建脱硫烟囱采用的防腐蚀措施提供了一个新的选择, 同时也为国内电厂旧烟囱的改造带来实际的参考价值。

2、湿法烟气脱硫工艺的烟囱运行工况条件

湿法石灰石洗涤法是国外应用最多和最成熟的工艺, 也是国内火电厂脱硫的主导工艺。湿法脱硫工艺流程是, 锅炉的烟气从引风机出口侧的烟道接口进入烟气脱硫(FGD)系统。在烟气进入脱硫吸收塔之前经增压风机升压, 然后通过烟气—烟气加热器(GGH), 将烟气的热量传输给吸收塔出口的烟气, 使吸收塔入口烟气温度降低, 有利于吸收塔安全运行, 同时吸收塔出口的清洁烟气则由GGH加热升温, 烟气温度升高, 有利于烟气扩散排放。经过GGH加热器加热后烟气温度一般在80℃左右, 可使烟囱出口处达到更好的扩散条件和避免烟气形成白雾。GGH之前设的增压风机, 用以克服脱硫系统的阻力, 加热后的清洁烟气靠增压风机的压送排入烟囱。当不设GGH加热器加热系统时, 烟气温度一般在40~50℃。

烟气经过脱硫后, 烟气中的二氧化硫的含量大大减少, 而洗涤的方法对除去烟气中少量的三氧化硫效果并不好, 因此仍然残留近10%的二氧化硫和三氧化硫。由于经湿法脱硫, 烟气湿度增加、温度降低, 烟气极易在烟囱的内壁结露, 烟气中残余的三氧化硫溶解后, 形成腐蚀性很强的稀硫酸液。脱硫烟囱内的烟气有以下特点:

- 1) 烟气中水份含量高, 烟气湿度很大;
- 2) 烟气温度低, 脱硫后的烟气温度一般在40~50℃之间, 经GGH加热器升温后一般在80℃左右;
- 3) 烟气中含有酸性氧化物, 使烟气的酸露点温度降低;
- 4) 烟气中的酸液的浓度低, 渗透性较强。

5) 烟气中的氯离子遇水蒸气形成氯酸，它的化合温度约为60℃，低于氯酸露点温度时，就会产生严重的腐蚀，即使是化合中很少量的氯化物也会造成严重腐蚀。

由于脱硫烟囱内烟气的上述特点，对烟囱设计有如下影响：

- 1) 烟气湿度大，含有的腐蚀性介质在烟气压力和湿度的双重作用下，结露形成的冷凝物具有很强的腐蚀性，对烟囱内侧结构致密度差的材料产生腐蚀，影响结构耐久性。
- 2) 低浓度稀硫酸液比高浓度的酸液腐蚀性更强。
- 3) 酸液的温度在40-80℃时，对结构材料的腐蚀性特别强。以钢材为例，40-80℃时的腐蚀速度比在其它温度时高出约3-8倍。

由此可知，排放脱硫烟气的烟囱比排放普通未脱硫烟气的烟囱对防腐设计要求要高得多，这也许与我们的传统观念有所不同。目前，电厂烟囱主要在以下三种工况下运行：

- 1) 排放未经脱硫的烟气，进入烟囱的烟气温度在1300C左右。在此条件下，烟囱内壁处于干燥状态，烟气对烟囱内壁材料属气态均匀腐蚀，腐蚀情况相当轻微。
- 2) 排放经湿法脱硫后的烟气，并且烟气经GGH系统加热，进入烟囱的烟气温度在800C左右，烟囱内壁有轻微结露，导致排烟内筒内侧积灰。根据排放烟气成分及运行等条件的不同，结露腐蚀状况将有所变化。
- 3) 排放经湿法脱硫后的烟气，进入烟囱的烟气温度在40~500C，烟囱内壁有严重结露，沿筒壁有结露的酸液流淌。

在设有脱硫系统的电厂，由于在运行时，烟气有可能不进入脱硫装置，而通过旁路烟道进入烟囱。此时，烟气温度较高，一般在130℃左右，故设计烟囱时，还必须考虑在此温度工况下运行对烟囱的影响。

同时在烟囱的防腐蚀设计中还应该考虑到以下几个综合因素：残留的灰粉平均粒度（大约10um）、灰粉的硬度（约莫氏硬度7.0）、灰粉的冲击能量(2.05*10⁻¹²J)、灰粉的浓度（600mg/m³）、烟囱的最大曲率变化（实际不大于1%）。

欧美等发达国家电厂烟气脱硫开始的时间比较早，根据国内外的经验，目前湿法脱硫后的烟囱钢内筒内衬防腐主要有四类形式：

- 耐酸腐蚀的金属合金薄板材作内衬，材料包括镍基合金板（C-276、C22）、钛板（TiCr2）等；
- 耐腐蚀的轻质隔热的制品粘贴，隔绝烟气和钢内筒接触，如发泡耐酸玻璃砖内衬；
- 采用耐酸、耐热、保温浇筑材料，使用浇注或压力喷浆技术安装内衬；
- 玻璃鳞片涂层等防酸腐蚀涂料，

3、VEGF材料的特点

VEGF乙烯基涂料是以乙烯基酯树脂材料为主材加入20%-40%片径不等玻璃鳞片、纳米助剂、耐磨材料等材料配制而成的，其中VEGF是vinyl ester glass flake的缩写。涂料中含有的玻璃鳞片，在施工完毕后，扁平型的玻璃鳞片在树脂连续相中呈平行重叠排列，从而形成致密的防渗层结构。腐蚀介质在固化后的胶泥中的渗透必须经过无数条曲折的途径，因此在一定厚度的耐腐蚀层中，腐蚀渗透的距离大大的延长，相当于有效地增加了防腐涂层的厚度。所以VEGF材料具有以下特点：

- (1) 耐腐蚀性能好。由于鳞片涂层采用的基体树脂是高性能的乙烯基酯树脂，该类型树脂具有较环氧树脂更好的耐腐蚀性能。
- (2) 较低的渗透率。鳞片涂层的抗水蒸汽渗透率比普通环氧树脂涂料高6-15倍，比普通环氧FRP高4倍。
- (3) 鳞片涂层具有较强的粘结强度，不仅指树脂基体与其中的玻璃鳞片之间的粘结强度较高，而且鳞片涂层与基材之间的粘结强度高，同时鳞片涂层不易产生龟裂、分层或剥离，附着力和冲击强度较好，从而保

证较好的耐腐蚀性。

- (4)耐温差（热冲击）性能较好。涂层中由于含有许多玻璃鳞片，因此消除了涂层与钢铁之间的线膨胀系数的差别，鳞片涂层的线膨胀约为 $11.5 \times 10^{-6} \text{m/m}^\circ\text{C}$ ，钢铁的线膨胀系数为 $12.0 \times 10^{-6} \text{m/m}^\circ\text{C}$ ，两者之间比较相近，使鳞片涂层适合于温度交变的重腐蚀环境。
- (5)耐磨性好。鳞片涂层在固化后的硬度较高，且有韧性，在粒子的冲刷耐磨性较好，鳞片涂层的破坏是局部的，其扩散趋势小，易于修复。
- (6)具有适中的造价。与目前FGD装置中的主要选用：钛复合板、不锈钢、整体镍基合金、整体玻璃钢等相比，玻璃鳞片涂层具有最好的性价比。
- (7)工艺性较好。由于鳞片涂层的固体成份和添加剂根据需要可以调节配比，使涂料能适应多种气候，多种工艺要求的配置方法。能解决低温气候的固化问题，和每道工艺之间的施工间隙时间的长短。

4、VEGF材料的应用性研究

根据VEGF材料在电厂烟囱中的实际应用中可能出现的一些技术问题，我们分别对材料的各方面的性能进行了测试和表征。

4.1 VEGF涂层的耐磨损特性

如前文所述，烟气中含有大量的粉尘，同时在腐蚀性的介质作用下，磨损的实际情况可能会较为明显，所以我们对碳钢上表面涂覆VEGF胶泥的试样进行了耐磨损试验。

4.1.1 实验方法：

采用高压空气携带一定粒度的磨料，对乙烯基防腐蚀涂层进行快速冲刷磨损，原理见图4.1。

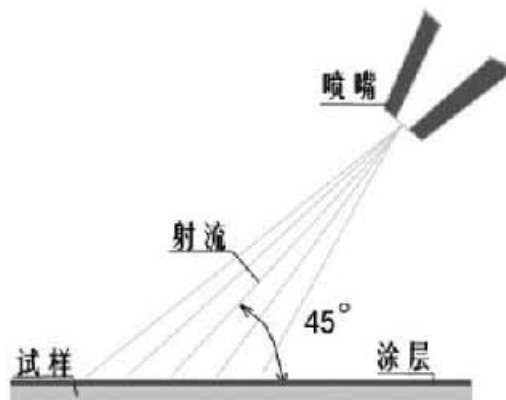


图4.1：冲蚀磨损试验示意图

4.1.2 试验条件：

空气压力0.1Mpa；磨料为硬度莫氏8.5的棱角碳化硅磨料，实体密度 2.45kg/m^3 ，磨料粒度分布见表4.1.2-1。环境温度常温，其它测试时的条件见表4.1.2-2，一次固定冲刷时间10min，实验结果见表4.1.2-3，

表4.1.2-1 磨料粒度分布

粒度分布	>750 μm	750μm~500μm	500μm~330μm	<330μm
百分比 (%)	26	11.5	31	31.5
按正态分布计算平均粒径	447.5μm			

表4.1.2-2 测试试验的其它参数 (平均粒径447.5μm计算)

空气流速(口径Φ6.5mm)	喷口处200m/s	磨料粒子流速	喷口处200m/s
喷口至试片距离	180mm	粒子撞击试片速度	70m/s
粒子冲击能量	平均 2.25×10^6 J	磨料的浓度	526.6 g/m^3

表4.1.2-3 耐磨损试验数据

试样编号	7#	9#	11#
10min内消耗SiC磨料量	2673g	2620g	2871g
试样原重量	234.50g	301.21g	280.50g
试验后重量	233.60g	300.50g	279.77g
试样失重	0.90g	0.71g	0.73g
3个磨料消耗平均	2721g		
3个失重平均	0.78g		
3个平均核心磨损面积	40cm × 60cm		
10min内3个平均磨损厚度	2.71×10^{-3} mm		

4.1.3 试验数据分析和讨论:

A> 涂层表面损坏形式: 经过10min高强度冲刷磨损后, 涂层的损坏主要为微小的点状现象, 即在高能量的磨料粒子冲击下涂层出现类式微切削和微小剥离的状况, 涂层未出现超过1mm直径的斑点剥离现象, 表明涂层具有较好的韧性和良好的涂层结合能力。

B> 涂层估计的耐磨性能: 通过磨料和灰粉的冲击能量、颗粒数目和硬度比值可以预计(具体见表4.1.3), VEGF涂层安全磨损量为1mm在烟囱内的条件下使用, 有90.6年的耐磨寿命, 即使在高温条件下涂层的耐磨性能有所变化, 再考虑烟囱入口气流弯转时的颗粒不均匀性, 涂层的耐磨寿命也足够长。再者, 在烟囱入口冲刷区将涂层的厚度可适当增加, 涂层还可以进行简单方便的修补工作。所以VEGF复合材料有足够的耐磨损特性并能够满足在烟囱中的使用环境。

表4.1.3 实际烟囱工况条件的对比:

烟囱流速	<20m/s	灰粉平均粒度	10μm
灰粉的硬度	约莫氏硬度7.0	灰粉的冲击能量	2.05×10^{-12} J
灰粉的浓度	<600mg/m ³	磨料与灰粉的比强度	1.2

4.2 VEGF涂层的弯曲试验

由于考虑到一些烟囱的高空特性，包括是地球本身的运动、地震和风力作用等情况，烟囱尤其是高空部位可能会发生摇动等角度偏向或偏离，同时烟囱在安装和运输过程中可能会发生一些不可控的力学作用等，所以有必要对VEGF材料的耐（抗）弯性能进行表征和确定。

试验中我们对2.5mm厚度的碳钢上涂有2mm厚度的乙烯基防腐涂层进行弯曲试验（碳钢板越厚，其弯曲的曲率半径越大，涂层越不容易受到破坏，而实际碳钢的厚度远大于2.5mm），试样弯曲达到15°角度时候涂层出现微裂纹，试样弯曲达到20°角度，裂纹扩张开裂，试样弯曲达到25°角度涂层与金属表面剥离（具体见图4.2）。而 $\phi 7000\text{mm}$ 工件在搬运过程中，如注意起吊操作的方法，工件可能出现的最大变形将小于5°弯曲角度，因此可以认为由于涂层所具有的良好韧性及与金属基体良好的结合，完全可以承受搬运过程中出现的一定量的变形，而不会出现涂层剥离和开裂现象。同时，在安装后的正常运作的烟囱的角度偏向在1度以内，烟筒的碳钢基体的曲率半径很大，局部不连续的可能发生的最大曲率变化不大于1%，所以VEGF材料的抗弯曲特性完全可以满足实际施工和运行的需要。



图4.2 涂层弯曲结果图

4.3 VEGF材料的耐高温特性

如前文所述，不论是经过脱硫后的烟气，还是没有脱硫后的烟气，不论FGD系统中是否还有GGH，在设计及实际应用中，内衬防腐蚀材料均应该考虑到在一些正常情况下的材料的耐温性，以防止不正常运作情况下，对VEGF涂层的破坏。

4.3.1 试验方法：

将涂有防腐涂层的试样，置入高温烘箱内加热，在设定的温度区间内保温一定时间，取出冷却后观察试片表面涂层的变化。

4.3.2 试验过程（具体见表4.4）：

- (1) 放入烘箱试片共10片，保温1小时，取出一片试片观察玻璃鳞片涂层表面基本未出现变化；
- (2) 9片试片再次升温在175℃保温1小时烘箱（升温速度10℃/min），取出一片试片观察玻璃鳞片涂层表面开始出现轻微的色泽（表面微氧化）加深变化，呈淡黄色；
- (3) 留7片试片在烘箱中，再次升温至200℃保温2小时后，取出三片试片观察玻璃鳞片涂层表面与175℃保温1小时取出的试片基本一致，表面涂层色泽稍有加深。留四片试片在烘箱中200℃继续保温28小时后，

取出2片试片（累计30小时）观察玻璃鳞片涂层表面仅比200℃保温2小时取出的试片，表面色泽略有加深。保温时间累计50小时后，取出最后剩余的2片试片，观察试片的表面色泽、外观、打磨的斜坡口与30小时的试片基本没有变化。

(4) 另外取出的2片（175度保温1小时）试片放入300℃电烤箱内，1小时后观察，试片色泽已由黄色转赭红色，再升温到340℃，1小时后对试片观察，色泽进一步加深，同时涂层出现裂纹。

表4.1.3 实际烟囱工况条件的对比：

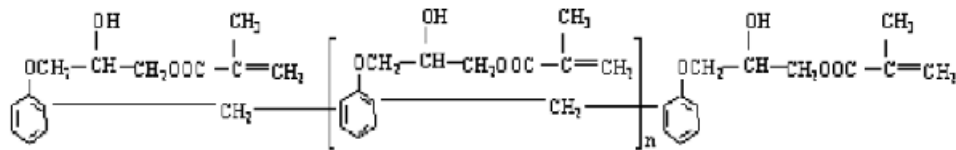
温度℃	120	175	200	300	340
时间 (hr)	1	1	2(3片)	1	
			28 (2片) 50 (2片)		1
试片数量	10	9	7	2	

4.3.3 试验结果分析：

经过不同温度阶段的涂层试片断面观察，温度对涂层的影响过程可以概括为：随着温度的上升，涂层表面（极薄，不超过10μm）开始出现氧化现象，在200℃以内，涂层的内部结构没有出现变化，仅有表面出现氧化，氧化的程度和高温持续的时间有关。

但首先这层氧化膜极薄，表面不会开裂，氧化反应不会向涂层纵伸方向发展，在经历一定时间后（估计数天），氧化过程会达到饱和。这些从试验的试片中可以看出：对比200℃停留2小时、和200℃停留30小时和200℃停留50小时试片，涂层表面氧化膜的颜色改变趋势越来越小，涂层内部材质未发现变化。随着温度上升到300℃以后，涂层内部质量有所改变，具体原因为：

VEGF乙烯基防腐涂层采用的树脂基料为酚醛环氧乙烯基类，其分子结构为：



树脂固化物的强度、耐热性，与树脂分子主链中的主要基团的结构、树脂的交联密度有关。树脂的耐化学药品性即耐水、酸、碱、盐、溶剂的性能与组成其分子的各种基团的种类及树脂的交联密度有关。

从本实验结果来看，温度到上升120℃，涂层的色泽无变化，而且涂层的硬度有所提高，温度再提高175℃以上，色泽发生变化主要因为基料树脂在聚合过程中添加的胺类化合物促进剂出现氧化。（基料树脂在交联完成后，少数的胺类化合物促进剂游离附着于高分子网格链之间，与空气接触容易被氧化）

高于300℃后，由于分子热运动加剧，基料树脂的开始降解（聚苯乙烯降解温度为240度），涂层内部质量下降，稳定的分子结构被破坏，涂层出现开裂。

酚醛环氧乙烯基酯玻璃鳞片涂层的基料树脂出现降解的情况下，涂层不可避免的要开始破坏（酚醛环氧的分解温度360℃），玻璃鳞片虽然存在可以控制破坏，形式为分层破坏，但对于一个很大面积的涂层表面来说，这种破坏的修补工作量还是太大了。

所以从上面的试验结果清楚地表明：

1. 200℃时涂层的内部材料没有变化，200℃涂层的表面硬度有所提高，耐蚀性能和耐磨损性能不会有大的

变化。

2. 耐温试验试片的加热升温速度和降温速度，都大于涂层在烟囱内（钢制烟囱带有外保温）工作的温度冲击速度，涂层在抗热冲击的性能上表现优越。
3. 涂层使用温度不能超过300℃，即使短时间（1小时）300度的烟气没有直接造成涂层开裂，涂层的使用年限也会受到很大的影响。
4. 总之，以酚醛环氧乙烯基酯玻璃鳞片为核心的VEGF复合涂层防腐体系，在200℃以下温度长期工作的稳定性是没有问题。适合使用在不设置GGH的脱硫烟囱内，既耐腐蚀、耐磨损、局部易修复。

4.4 VEGF材料的耐腐蚀

VEGF类材料在国内外的FGD（包括前入口处烟气中）运行多年，均有大量的成功应用案例，所以VEGF耐腐蚀性是完全满足烟囱中的使用要求，同时我们也把VEGF试片浸泡在10%的稀硫酸和20%的NaOH溶液中，放置25天后，试片颜色没有改变，表面光滑，且无粘性物质附着，说明VEGF材料完全能够满足烟囱中腐蚀条件，包括在没有GGH装置中的烟囱的防腐蚀。

5、VEGF材料的耐腐蚀衬里的经济性

如前文所述，如采用VEGF鳞片复合材料，在FGD装置中可以省却GGH装置，这个FGD建设费用可节省4200万元/2台GGH（其中2台GGH的设备衬身费用达3600万，其它安装等费用达600万）；同时，以约4000平米的烟囱为计算单位，VEGF鳞片衬里的防腐蚀费用为约400万，每台烟囱的衬钛合金成本约为1200万防腐蚀增加费用，衬镍基合金板的费用约为1000万，虽然采用VEGF材料在15年左右会进行维修和防护，但也可根据情况进行局部或者是全部的防腐蚀处理，所以采用VEGF材料作为防腐蚀衬里具有相当的经济性竞争优势，尤其在老电厂的烟囱的防腐蚀改造，尤其具有更大的竞争性。

6、VEGF涂层的应用案例

目前国内采用鳞片复合材料在钢烟囱内衬的应用案例基本没有，但是国外尤其是日本已成熟地应用鳞片复合材料内衬于烟囱中，如日本富士树脂工业株式会社等，泰国石化集团1994的电厂脱硫烟囱，90年代在台湾的几个大型化纤项目（台塑集团、南亚集团）的电厂中的烟囱防腐蚀等得到使用。目前国内一些非烟囱（如FGD烟道）中的防腐蚀已正常使用10年了，没有任何大修。

7、结论

综上所述，VEGF乙烯基特种涂料完全可以胜任电厂中的烟囱防腐蚀应用需要，不论FGD总体装置中是否设置有GGH，VEGF材料在烟囱的防腐蚀应用均具有明显的综合经济性和技术可行性，尤其是对于旧电厂中的烟囱的改造有较大的实际指导意义。

*（此文章公开发表于2003年10月）

摘要：介绍了柔性树脂用于不饱和聚酯树脂砂浆面层与混凝土基层之间过渡层及其相关的几个问题。

关键词：柔性树脂；树脂砂浆；混凝土

1、前言

树脂砂浆，又称聚合物混凝土或树脂混凝土（polymer concrete）是以高分子聚合物代替水泥类胶结材料与骨料结合而成的一种复合材料。它大量应用于工业厂房的整体防腐蚀地坪，目前国标《工业建筑防腐蚀设计规范》所列树脂砂浆整体面层的推荐材料主要以热固性树脂为主，如环氧树脂、不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂、酚醛树脂、呋喃树脂等，这些树脂能满足不同化学介质的抗蚀性能，收到了良好的效果。但热固性树脂固化后收缩大（线收缩率1-3%）的缺点，影响了它大面积的推广使用；尽管配成的砂浆收缩率有所降低（线收缩率0.3-0.7%），但仍不可避免地产生较大的收缩内应力，造成树脂砂浆整体地面的开裂、脱层与翘曲等现象。为此，国外内科研人员围绕降低树脂收缩内应力开展多方面的研究，如从分子结构出发开发低收缩树脂、在树脂中渗入低收缩剂、采用玻璃钢隔离层等。本文从耐蚀不饱和聚酯树脂砂浆面层与混凝土基层之间采用柔性树脂过渡层的思路出发，研究探讨了一种树脂砂浆的防腐蚀构造及其相关的几个问题。

2、树脂砂浆层开裂、脱层的起因

不饱和聚酯树脂砂浆是一种具有良好力学性能和耐久性的功能材料，其抗压、抗拉和抗弯强度均高于普通混凝土，且表现出优良的耐蚀、抗渗、耐磨和耐水性能。不饱和聚酯树脂固化是一个放热反应过程，其放热反应所产生的热量使树脂砂浆的温度上升，但仍处于流动态到胶凝阶段，它不会产生收缩；在达到放热峰之后，开始降温并产生收缩，收缩越大所产生的拉应力也越大。

表2.1 所列混凝土、不饱和聚酯树脂砂浆的基本性能。如果5mm厚树脂砂浆在固化过程中线收缩率达到0.3%的话，其固化收缩拉应力将为：

$$\sigma = 1/2 * \Delta L/L * E = 1/2 * 0.3\% * 1.35 * 10^4 = 20.25 \text{Mpa}$$

表2.1 树脂浇筑体的室温典型值。

	抗压强度 Mpa	抗拉强度Mpa	线收缩率%	膨胀系数1/℃	抗拉弹性模量 Mpa	与砼粘接强度 Mpa
混凝土	50	5	1.5-2.0*10 ²	1.0*10 ⁻⁵	—	—
树脂砂浆	80-120	9-14	0.3	5-6*10 ⁻⁵	1.35*10 ⁴	1.5-3.0

由于固化产生的内应力 σ 超过了树脂砂浆与混凝土的粘接强度及树脂砂浆本身的抗拉强度，因此就不难理解树脂砂浆直接施工于混凝土表面易产生开裂、脱层和翘曲等现象了。

另一方面由于树脂砂浆的热膨胀系数比混凝土大5-6倍，因此在使用过程中，当温度变化时也会造成树脂砂浆的内应力集中，而引起与混凝土基面脱层现象。

3、柔性树脂用作过渡层的特点

为了解决混凝土基层与树脂砂浆面层之间的应力作用差异问题，目前国外通常作法是采用柔性树脂作底涂来过渡混凝土基层与树脂砂浆之间的结合。国内上海富晨开发了FUCHEM810柔性底涂专用树脂。

3.1 FUCHEM810柔性树脂的特点为:

- 耐腐蚀;
- 延伸率高;
- 低的线收缩率和低的固化放热峰温度。

3.2 浇筑体的性能如下:

拉伸强度	45 MPa
拉伸模量	2.7×10^4 MPa
延伸率	10%
线收缩率	0.01%

由于低收缩与高延伸率,使其在树脂砂浆与混凝土结合部起到了消除应力差异的作用;同时为了保证树脂砂浆自身不开裂,应降低树脂砂浆的线收缩率,从理论讲上至少在0.1%以下。FUCHEM810柔性树脂的具体用法参见上海富晨相关技术文件。

4、树脂砂浆整体面层的构造及其相关的几个问题

4.1 用于FUCHEM防腐蚀地坪的FUCHEM树脂:

防腐蚀树脂整体地坪的耐化学介质能力,主要取决于其使用的树脂, FUCHEM防腐蚀地坪所用的牌号为:

FUCHEM 902芳烃型低收缩型UPR (不饱和聚酯树脂)

FUCHEM 891低收缩型VER (乙烯基酯树脂)

FUCHEM 892 化学阻燃型VER

FUCHEM 898耐蚀和耐溶剂型VER

FUCHEM 810柔性底涂树脂

4.2用于FUCHEM防腐蚀地坪的其它辅助材料

4.2.1固化体系:

用于UPR和VER的常温固化体系有:

- 在施工温度15-30℃之间时,建议采用MEKP和异辛酸钴液;
- 在施工温度5-15℃低温之间,建议采用MEKP和异辛酸钴液+二甲基苯胺(DMA)。在湿度过高和温度较低时,DMA起到辅助促进剂作用。

其原因是:在无叔胺时,少量水或游离的二元醇及其它金属盐类可与钴盐形成络合物,降低了钴盐的促进效果,即前述杂质干扰了钴促进剂与过氧化物分解形成的自由基,结果胶凝时间和固化时间都延长,甚至不胶凝;而在芳烃叔胺(如DMA)存在时,叔胺上的氮原子有孤对电子,能与二价钴离子络合,降低了同上述其它杂质的络合能力,有利于过氧化物分解形成自由基。

4.2.2粗细骨料及粉料

粗细骨料及粉料必须是干燥洁净的,没有其它植物及粘土之类的杂质,在配合比中,应注意级配,合理的级配对降低树脂砂浆收缩意义重大。

由于碱介质或含氟介质化学品对含硅的粗细骨料及粉料有侵蚀作用,一般均推荐采用硫酸钡粉或重晶石砂及石墨粉作填充料。

石墨粉用于耐碱介质场合时，对MEKP和异辛酸钴液固化体系有阻聚作用，由于品种及处理加工方法的不同，有的石墨粉中含有氧化钠、氧化钾、氧化铁、铬、锰、铁等杂质，而这些微量金属元素又能使钴促进剂“中毒”，而失去作用，一般应通过加入叔胺辅助促进剂来消除其阻聚影响。

4.2.3 含有石蜡的封面料

不饱和聚酯树脂在其室温固化过程中，由于其表面存在厌氧性，易发粘，因此推介在砂浆做完后，在相应的封面树脂中加入2-5%苯乙烯石蜡溶液，以使表面快速充分固化。

4.3 构造：



4.4 基层处理和施工

混凝土基层表面处理和施工可按GB《建筑防腐蚀施工及验收规范》要求进行。

张诗光

(金川公司第二冶炼厂防腐蚀综合厂 甘肃 737100)

摘要: 结合多年的电解防腐蚀施工经验,对其中采用的不同类型的树脂性能进行了各方面的比较。

关键词: 电解槽 玻璃钢 乙烯基酯树脂 防腐蚀

1、前言

铜电解槽是电解法精炼金属铜的关键装置,对其防腐蚀效果的好坏决定着生产的正常与否。在70-80年代,随着玻璃钢新技术在我国的兴趣,利用它具有良好的界面粘接性能、耐蚀性能、绝缘性能及绝热性能作用,将其引入电解槽防腐蚀中,并取得了良好的效果,金川公司第二冶炼厂也同样采用了这一方法,并广泛地应用在铜、镍电解槽上。

我司于1997年开始使用玻璃钢内衬防腐蚀形式,期间先后采用了不同的防腐蚀材料,目前我司基本上采用高性能乙烯基酯防腐蚀树脂,迄今为止,我们采用的不同生产厂家及类型的乙烯基酯树脂防腐蚀材料进行技术比较。

2、防腐蚀基体树脂的选用

2.1 目前国内一些厂家采用双酚A型不饱和聚酯树脂来制作电解槽防腐蚀内衬,其突出特点是具有良好的耐腐蚀性和耐温性,具有化学结构见图2.1。

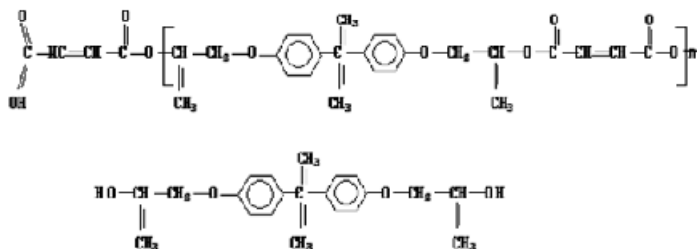


图2.1 双酚A型不饱和聚酯树脂

但这是双酚A型不饱和树脂的脆性较大,容易在受力作用下受损,随着树脂材料合成技术的发展,目前一些生产厂家逐渐采用乙烯基酯树脂来代替双酚A型不饱和聚酯树脂。

2.2 由丙烯酸(或甲基丙烯酸)与环氧树脂进行开环酯化反应而得到的产物称之为乙烯基酯树脂,已溶于苯乙稀溶液,具体分子结构见图2.2,其工艺性能和饱和聚酯树脂相似,化学结构又和环氧树脂相近,并且由于乙烯基酯树脂较通用型不饱和树脂的酯键含量为低,故具优良的力学性能和耐腐蚀性能,目前正作为一种性能优良的耐腐蚀树脂在化工防腐蚀设备和工程中得到广泛应用。该类型树脂具有以下特点:

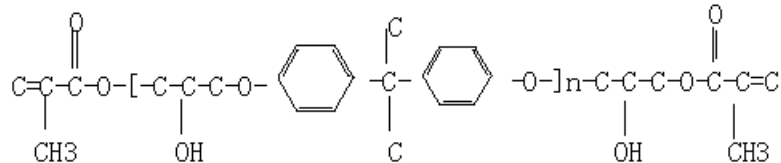


图2.2 标准型双酚A环氧乙烯基酯树脂分子结构

1) 在分子链两端的双键极其活泼，使乙烯基树脂能迅速固化，很快得到使用强度，得到具有高度耐腐蚀性聚合物；

2) 采用甲基丙烯酸合成，酯键边的甲基可起保护作用，提高耐水解性；

3) 树脂含酯键量少，每摩尔比耐化学聚酯（双酚A不饱和聚酯树脂）少35-50%，使其耐碱性能提高；

4) 较多的仲羟基可以改善对玻璃纤维的湿润性与粘结性，提高了层合制品的力学强度；

5) 由于仅在分子两端交联，因此分子链在应力作用下可以伸长，以吸收外力或热冲击，表现出耐微裂或开裂

目前我们采用的FUCHEM 854就是上述类型的环氧乙烯基酯树脂，同时我们也采用过M-3型乙烯基酯树脂是环氧树脂用不饱和聚酯改性的产品，首先用甲基丙烯酸与环氧缩合成甲基丙烯酸环氧聚酯，然后再与不饱和聚酯中间缩聚，最后用苯乙烯溶解[3]，其中的的中间体用顺丁烯二酸酐反应制得，是属于一种过渡品种的改性乙烯基酯树脂，它在提高树脂固化交联程度的同时，酯键的含量也较854乙烯基树脂高40-50%，而酯键恰是树脂容易受腐蚀性介质作用的薄弱点，酯键本身就存在着水解行为，最后由于酯键的水解会导致三维树脂结构的解体，从而最终导致防腐蚀的失效，而酸性介质或碱性介质的存在会加速水解的过程。在此我们就我们采用过的两种类型树脂的各料性能进行比较。

3、两类树脂的比较

3.1 物理力学性能:

为了这两类高性能防腐蚀乙烯基酯树脂进行技术比较，我们对这两类树脂按照有关国标方法进行测试，试验样本为树脂浇铸体。

项 目	FUCHEM 854	M-3
拉伸强度 MPa	82.0	60.0
拉伸模量 MPa × 10 ³	3.28	3.5
延伸率 %	4.6	3.0
弯曲强度 MPa	115.0	105.0
弯曲模量 MPa × 10 ³	3.70	3.20
冲击强度（无缺口）KJ/M ²	22.2	18.0
热变形温度 °C	105	105

从上述表中可以清楚的看出，854树脂较M-3树脂具有更高的拉伸性能和耐冲击性，这两个力学性能在手糊内衬玻璃钢电解槽中起到重要的作用，因为在大规模电解铜冶炼生产中，不可避免地发生电极板与电解槽的碰撞，如果防腐蚀内衬树脂的拉伸率更高、抗冲击强度更高，那么防腐蚀内衬的抗碰撞效果更好，否则树脂直观上表现出“脆”的性能，更容易在外力作用下受损。正如上文所述，这是因为M-3树脂具有更高的交联，在三维体形交联分子结构中，两交联点之间的分子链段较短所致。我司分别对采用854树脂和M-3树脂糊制的电解槽在使用2年后进行比较，发现后者的电解槽的局部受损情况较前者严重，这就说明854树脂较M-3树脂更适合糊制电解槽。

3.2 工艺性能

在手工糊制电解槽内衬时，树脂的工艺性是一个不能忽略的问题，为了确保内衬的防腐蚀效果，应该要求树脂具有与玻纤层良好的浸润性，否则会影响防腐蚀效果，我们进行了一个比较方便快捷的试验，在一平整的玻纤布上分别滴上854树脂和M-3树脂，以考察树脂在玻纤层上的扩散速度和浸润性，发现854树脂的扩散速度较M-3树脂的扩散速度快30%左右，同时固化后的树脂玻璃钢的透明度也有所差别，854树脂玻璃钢的透明性较好。这就说明两者之间的与玻纤的浸润性能差别较大，若与玻纤的浸润性好，则在玻纤上的扩散速度较快，从而具有相对较高的透明度。

同时，在手工糊制而成的玻璃钢内衬表面质量进行比较时，发现采用M-3树脂糊制而成的防腐蚀内衬局部有白色的小颗粒状的斑点或瑕点，另外在装有树脂的铁桶底部偶尔会发现白色的颗粒状的悬浮物，形状与固化后的玻璃钢中的白色颗粒类似，这是否是树脂生产厂家的在生产反应中的不完全反应所致，目前没有一个明确的答案。但就我们把剩余的白色悬浮物放置在铜电解液中会发生溶解现象，这就说明一旦防腐蚀内衬中存在白色的颗粒，势必影响最终的防腐蚀效果，因为树脂玻璃钢内衬的防腐蚀机理是通过玻璃钢层与腐蚀性电解液的隔离来确保的，那树脂玻璃钢的抗渗性就是一个关键的技术问题，虽然整体玻璃钢的抗渗性良好，但若出现一些瑕点，势必降低玻璃钢隔离层的抗渗性，从而影响最后防腐蚀效果。

3.3 收缩性和结合性

正如上文所述，由于玻璃钢内衬的防腐蚀效果机理，就要求树脂玻璃钢的各层铺层之间具有好的结合性，包括与混凝土基础的粘接性。

从理论上可这样认为，树脂与玻纤的浸润性越好，玻璃钢中间的结构包括各层铺层间的结合性越好，就可以更好的避免或减缓腐蚀性介质在玻璃钢中的渗透，从而提高玻璃钢内衬的防腐蚀效果；另外，为了确保玻璃钢内衬与混凝土基础的粘接性，我们通过试验表明，两个树脂与混凝土基础的粘接性均能达到使用要求。

而影响树脂固化后的结合性以及基础的粘接性的一个关键因素是树脂的固化收缩性，我们根据《环氧浇铸树脂线性收缩率测定》(HG/T 2625-94)测试结果表明，在室温下固化的M-3树脂的线收缩率为3.79%，而854树脂的线收缩率则为2.86%，这就说明854树脂具有更低的收缩率，这是因为M-3树脂中的不饱和双键含量较高，以致在树脂基体充分固化后产生的收缩比较大。在相同厚度（均为3mm左右）的手糊玻璃钢放置一段时间后，M-3树脂玻璃钢板发生较明显的变形或弯曲，而854树脂玻璃钢板的变形较为不明显，这也可以间接说明了两者的收缩性的差别。而收缩内应力易导致在玻璃钢中产生不易觉察的细微“裂纹”，包括在与玻纤结合的界面处，这些裂纹的存在容易使腐蚀性介质渗透到玻璃钢结构内部，最后导致防腐蚀的失效。另外，由于树脂的固化收缩，这样就会导致附在砼基础上的玻璃钢产生内应力，从而可能或容易导致玻璃钢与混凝土基础之间的脱壳隐患，我们在每年的电解槽使用情况维护检查中可以发现，采用854树脂糊制成的电解槽的玻璃钢层与混凝土基础分离脱壳现象基本上没有发生。

3.4 防腐蚀性能

而为了确保内衬玻璃钢层的防腐蚀效果，要求树脂能够具有良好的耐腐蚀性能，一般铜电解内的化学介质温度为61-65℃，成份为Cu 48g/L，硫酸：200g/L，阳极为铜极，在电解过程中[H⁺]变化不大，从以上的数据并结合一些厂家的耐腐蚀应用经验，854乙烯基酯树脂、M-3树脂或其它树脂也能达到耐腐蚀使用要求，但在实际应用中的防腐蚀效果的差别还是有所差别，我们在试验室中对有关树脂的防腐蚀性能进行了模拟测试评定，试验中我们分别选取了双酚A197树脂、854树脂和M-3树脂，分别在40% H₂SO₄溶液和含40% H₂SO₄的铜电解液在70℃中进行浸泡试验，结果分别见表3.1和表3.2。同时为了比较方便快捷的测试两个树脂的耐腐蚀性能差别，我们分别对两个树脂的浇铸体和玻璃钢板的耐碱性进行了测试比较，结果分别见表3.3和表3.4。

一般情况下，作为评价树脂FRP在化学介质中的耐腐蚀性能，在浸泡后，测试其各项性能作一个综合评价：

级别	增失重 (%)	硬度保留率 (%)	强度下降 (%)
一级 (耐腐蚀)	<+3	75	<15
	或>-0.5		
二级 (尚耐腐蚀)	+3~+8	65	13~30
	或-0.5~-3		
三级 (不耐腐蚀)	>+8	-	>30
	或<-3		

表3.1 在40% H_2SO_4 溶液中70°C手糊FRP板的浸泡测试结果

	项目	30d	60d	90d
197	增失重	-0.67%	-0.85%	-0.86%
	硬度保留率	100%	95.8%	81.3%
854	增失重	+0.65%	+0.85%	+1.07%
	硬度保留率	88.3%	88.3%	83.6%
M-3	增失重	+2.6%	+1.1%	+0.34%
	硬度保留率	89.2%	86.2%	80.1%

表3.2 在40% H_2SO_4 的铜电解液中70°C手糊FRP板的浸泡测试结果

	项目	30d	60d	90d
197	增失重	-0.60%	-0.62%	-0.74%
	硬度保留率	97.9%	88.5%	85.4%
854	增失重	+0.26%	+0.77%	+0.93%
	硬度保留率	85.1%	85.1%	78.5%
M-3	增失重	+2.2%	+0.6%	+0.04%
	硬度保留率	86.2%	83.2%	74.1%

表3.3 乙烯基酯树脂浇铸体的100℃耐碱性比较

期龄	树脂	重量变化率(%)	硬度保留率(%)	试样外观
10h	854	+0.14	91.3	不发粘、有光泽
	M-3	+0.20	85.2	不发粘、有光泽
50h	854	+0.43	80.1	不发粘、有光泽
	M-3	-0.30	70.8	表面有乳化现象
100h	854	+0.17	74.6	不发粘、有光泽
	M-3	-	-	-

注：树脂表面有乳化现象，因此100小时的试验对M-3树脂不适用。

表3.4 玻璃钢挂片的80℃耐碱性比较

期龄	树脂	硬度保留率(%)	弯曲强度保留率(%)	试样外观
7d	854	86.9	81	表面略有乳化
	M-3	68	54	表面乳化
14d	854	77	76	表面乳化
	M-3	58	35	表面乳化、发粘
28d	854	67	61	表面发粘
	M-3	42	20	乳化严重

从上述表中可以清楚的看出，854树脂具有更好的耐腐蚀性能，而在我们的实际应用经验中，我们也发现，在同样结构即相同的厚度条件下，M-3树脂结构的防腐蚀内衬电解槽的使用周期较854树脂制而成的电解槽短12个月左右。

4、内衬构造

从上面可以得出结论，M-3树脂与854树脂均适合铜电槽的防腐蚀内衬，但相对而言，854树脂更为适合，在我们的实际应用中，我们自1999年来采用854树脂进行防腐蚀内衬的制作，制作过程如下：在经过良好的表面处理的混凝土基础上，首先手糊2道打底854胶料，表干后在加糊5-7层的04玻纤布（厚度约为2.5 mm），再在表面加糊2-3层的短切毡层（厚度约为1.5mm），总厚度约为5mm。

摘要: 讨论了四种不同配合比的双酚A型不饱和聚酯树脂的结构, 比较与评价了其树脂玻璃钢在铜电解液中的耐蚀性能。

关键词: 双酚A型UPR, 铜电解液, 耐蚀性

1、前言

国内有色冶炼行业中铜的电解精炼是在电解槽内通过阴阳电极之间施加电压, 发生氧化还原反应而进行的, 其产品是工业铜。铜电解液一般成分为: $\text{Cu} 50\sim 60\text{g/l}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 180\sim 210\text{g/l}$, 电解液正常操作温度: $60\sim 65^\circ\text{C}$, 电解液循环速度为 $0.020\sim 0.025\text{M}^2/\text{min}$, 而电解槽的结构材料用得最多的是砼混凝土, 其防腐蚀内衬处理最普遍的是采用双酚A型不饱和聚酯树脂玻璃钢, 采用毡布复合结构, 一般的使用寿命在5年左右。由于市场上双酚A型不饱和聚酯树脂品种、牌号繁多(如197、323、3301等), 一些用户选用时往往感到无所适从, 一味追求低价位而忽略品质, 严重的甚至影响了电解槽的使用寿命, 损坏了双酚A型不饱和聚酯树脂的名声。

而不同类型的双酚A型不饱和树脂由于采用的原料以及配方不同, 最后会导致树脂的力学性能以及耐蚀性能均有差异, 因此在这里, 我们从双酚A型不饱和聚酯树脂的结构与基本性能出发, 对其玻璃钢制品在铜电解液中浸渍后的性能进行了检测比较, 以方便用户判别树脂, 保证玻璃钢防腐蚀内衬的质量。

2、试验部分

2.1 合成树脂的基本配合比(摩尔比)

	A-1	A-2	A-3	A-4
3,3-二醇	1.5	1.0	1.5	0.7
顺酐		2.0	2.0	2.0
富马酸	2.0			
丙二醇	0.5	1.0	0.5	1.3
低分子环氧树脂			0.1	

按不饱和聚酯树脂的合成工艺, 产品溶于苯乙烯中(45%含量)。

2.2 其它原材料规格

MEKP: 活性氧含量 9%, 江阴前进化工厂;

钴的苯乙烯液: Co含量 0.75%, 江阴前进化工厂;

中碱无捻方格布: CWR240 厚度 0.4 mm; 建材253厂

2.3 试样的制备

2.3.1 树脂胶液的配合比(重量)

不同的双酚A型树脂 各 100份

过氧化甲乙酮 2份

钴的苯乙烯溶液 4份

2.3.2 玻璃纤维布与树脂胶液的配合比(重量)

玻璃纤维布: 树脂胶液=1: 1

2.3.3 树脂浇注体的成型

按配合比将四种树脂胶液：① 按GB8237-87标准，分别制备浇铸体试样，浇铸体冷却至室温后脱模，加工成检测试样。室温固化24h后，按80℃ 2h，120℃ 2h，进行后固化处理后待测力学性能。② 倒入 ϕ 10mm的玻璃试管中，固化条件：室温固化2周，固化后切割成高度为10mm的试样。

2.3.4 树脂玻璃钢的成型

按GB/T2567-95标准要求，分别手糊四种树脂玻璃钢，试样室温固化2周后，样板切割成尺寸120×120×4规格，断面四周不封边。

2.4 试样的浸泡

2.4.1 介质：铜电解液 江西铜业公司贵溪冶炼厂提供

其中：Cu含量48g/l H₂SO₄ 200g/l 其它含微量的Cl⁻、Pb、Bi等离子

2.4.2 试验温度：70℃

2.4.3 试验周期 30天，90天，180天，360天。

2.4.4 浸泡方式

先将试样称重，精确至0.1mg，放入内径为180mm的玻璃容器中，试样之间留有3~4mm间隙，铜电解液浸没试样。

2.5 试样的测定

2.5.1 树脂浇铸体的力学性能的测定

拉伸强度、拉伸弹性模量、拉伸断裂延伸率，按GB/T 2568-95 标准进行检测；

弯曲强度、弯曲弹性模量，按GB/T 2570-95 标准进行检测；

冲击强度（无缺口），按GB/T 2571-95 标准进行检测；

热变形温度，按GB 1634-79标准进行检测；

巴氏硬度，按GB 3854-83标准进行检测；

2.5.2 树脂浇铸体（ ϕ 10×10）试样，在70℃铜电解液中连续浸泡后，测定和观察试样的重量变化率、巴氏硬度保留率、表面变化情况，介质的变化情况。

2.5.3 树脂玻璃钢试样，在70℃铜电解液中连续浸泡后的重量变化率、弯曲强度保留率（到规定期后取出加工成15×80 mm抗弯试条，并在24h内测试）、巴氏硬度保留率，试样的外观情况。

3、结果与讨论

3.1 四种树脂浇铸体的力学性能见表3-1；

四种树脂浇铸体在70℃铜电解液中连续浸泡的结果见表3-2

四种树脂玻璃钢在70℃铜电解液中连续浸泡的结果见表3-3

表3-1 四种树脂浇铸体的力学性能

	A-1	A-2	A-3	A-4
拉伸强度Mpa	58.0	46.8	51.1	30.5
拉伸弹性模量Gpa	3.11	3.31	3.31	3.18
断裂延伸率%	2.2	1.57	1.78	1.01
弯曲强度Mpa	105.0	103.7	107	99
弯曲弹性模量Gpa	3.52	3.63	3.51	3.5
冲击强度KJ/M ²	12.8	9.7	10.2	8.7
热变形温度℃	120	115	105	98
巴氏硬度	47	48	48	47

表3-2 四种树脂浇铸体70℃铜电解液中的浸泡结果

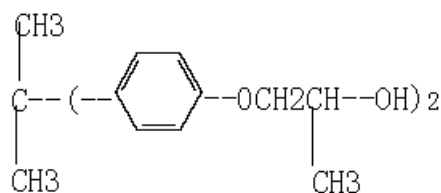
期龄	项目	A-1	A-2	A-3	A-4
30天	重量变化率	+0.65%	+0.59%	+0.48%	+0.79%
	巴氏硬度保留率	96.2%	101.5%	98.4%	108.2%
	试样外观	有光泽	有光泽	有光泽	有光泽
	介质外观	无变化	无变化	无变化	无变化
90天	重量变化率	+0.49%	+0.35%	+0.55%	+0.12%
	巴氏硬度保留率	115.3%	98.4%	110.8%	95.3%
	试样外观	有光泽	有光泽	有光泽	无光
	介质外观	无变化	无变化	无变化	变混
180天	重量变化率	+0.48%	+0.54%	+0.58%	-0.09%
	巴氏硬度保留率	110%	91.7%	115.3%	90.3%
	试样外观	有光泽	有光泽	有光泽	表面乳化
	介质外观	无变化	无变化	无变化	混浊
360天	重量变化率	+0.45%	+0.58%	+0.61%	-0.3%
	巴氏硬度保留率	116.7%	+101.2%	+113.2%	85.0%
	试样外观	有光泽	有光泽	有光泽	表面乳化
	介质外观	无变化	无变化	无变化	混浊

表3-3 四种树脂玻璃钢在70°C铜电解液中浸泡结果：

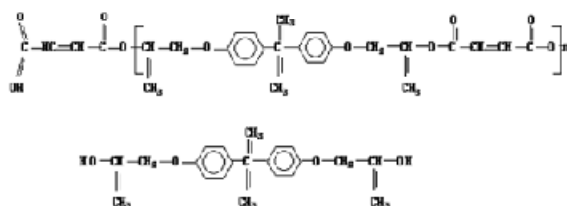
期龄	项目	A-1	A-2	A-3	A-4
30天	弯曲强度保留率	82.1%	72.3%	85.1%	61%
	重量变化率	-0.04%	-0.74%	-0.45%	-0.85%
	巴氏硬度保留率	95.2%	88.5%	102.5%	98.8%
	试样外观	无变化	基本无变化	无变化	基本无变化
90天	弯曲强度保留率	75.5%	53.8%	70.8%	50%
	重量变化率	+0.59%	-0.62%	-0.61%	-0.94%
	巴氏硬度保留率	104.7%	97.9%	116.3%	90.7%
	试样外观	无变化	基本无变化	无变化	表面发黑
180天	弯曲强度保留率	64.0%	45.3%	66.7%	37.7%
	重量变化率	+0.55%	-0.60%	-0.41%	-1.2%
	巴氏硬度保留率	97%	85.4%	110.1%	82.5%
	试样外观	无变化	表面发黑	无变化	表面无光泽
360天	弯曲强度保留率	60.1%	36.9%	58.7%	28.3%
	重量变化率	-0.48%	-0.72%	-0.09%	-1.5%
	巴氏硬度保留率	92.9%	80.5%	107.5%	70%
	试样外观	基本无变化	表面发黑	基本无变化	基本无光泽

3.2 讨论

3.2.1 从分子设计角度看3, 3-二醇 (D33单体)，具有如下结构



3.3- 二醇系双酚A与环氧丙烷的加成产物，它是双酚A型不饱和聚酯树脂的代表结构，但不能以这类化合物代替全部的二元醇（如丙二醇），因为它制得的不饱和聚酯树脂的活性差，不能同苯乙烯全部交联。因此本试验中3, 3-二醇与丙二醇之比理论上选择在3:1和1:1之间。双酚A型不饱和聚酯的基本结构示意图如下：



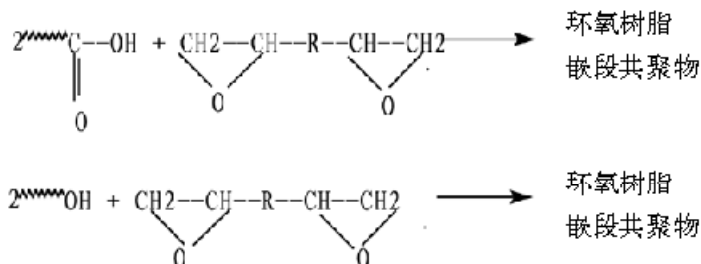
由于酯基旁存在着双酚A大基团障碍，使分子的酯基浓度降低从而使树脂的耐蚀性较邻、间苯型树脂提高。由表3-2和表3-3中的连续浸泡结果可以清楚的看出：A-1和A-3在经一年的电解液浸泡后，仍保持良好的力学性能，被腐蚀的试样未出现明显的变化，说明A-1和A-3树脂的耐铜电解液性能较好，而A-2和A-4相对较差。因此

总体来说，不同类型的双酚A型不饱和聚酯树脂在铜电解液中的耐腐蚀性能顺序如下：A-1>A-3>A-2>A-4，而3,3-二醇的含量则是按此逆顺序，这个检测结果表明3,3-二醇含量越高，耐蚀性越好。

目前许多树脂生产厂家，为了降低成本，在合成中采用丙二醇多、3,3-二醇少的配合比，这也是市场上出现许多低价位的双酚A型不饱和树脂的原因，即以A-4为类型的树脂代替A-2型树脂，这类树脂是以降低树脂的耐腐蚀性能为代价，这不仅对用户，更对整个市场带来不利的影响。

3.2.2 不饱和酸的选用：A-2、A-3、A-4采用顺酐，因为顺酐熔点低，反应时缩水量少（较顺酸或富马酸少1倍的缩水率），两个羧基很容易酯化，但需要顺-反异构化转变，否则树脂在应用中的反应活性不够高，最后影响树脂的固化性能，树脂固化性能的好坏是树脂应用中的力学性能要求和耐腐蚀要求的基础，固化性能不好的话，将导致固化后树脂的力学性能和耐蚀性能受影响，虽然顺-反异构化转变的程度与反应条件有关，但已有实验证明，顺式结构不可能100%转化为反式结构。而A-1采用了富马酸（反丁稀二酸），由此合成的反式结构的产品分子构型对称性更好，化学活性高，从表中可以清楚看出其力学性能和耐蚀性能比顺式树脂（A-2、A-3和A-4）要好，因为它的分子链的结构中，不存在未转化的顺式双键。

3.2.3 A-3树脂中低分子量环氧的封端作用：组成不饱和聚酯的各个组成部分在分子链中的排列顺序，即分子的内部结构对树脂的力学性能和耐蚀性也是非常重要的，一般不饱和聚酯的分子链端基为羧基或羟基，而这些基团是极性较强的亲水性基团，这些活性基团的存在，增加了不饱和聚酯对水的敏感性，而采用低分子量的环氧化合物与其发生下列反应，生成了嵌段共聚物：



因此通过环氧封端的改性，降低了树脂中亲水性基团的比例，使树脂在腐蚀性的液体化学介质作用下（如电解液）溶胀的速率大为降低，而这是影响树脂耐腐蚀性能的一个重要因素，因为在树脂接触腐蚀性化学介质前期，物理性的介质扩散（溶胀）对基体树脂的耐腐蚀是起主要作用，速率越低，耐腐蚀效果越好，从表3-2中可以看出，在前期（30天），A-3树脂在A-2、A-3和A-4三者中的增重比率是最小的，这就是亲水性基团比例减少的结果；同时，环氧封端基团的引入使分子链有序性提高，嵌段共聚物的分子链长度增加，使交联点密度下降，导致热变形温度下降，但耐腐蚀性能未见受影响，这是因为随着分子有序性的提高，使固化交联后的分子规整性加强，另外，由于环氧树脂本体及环氧封端后产生的仲羟基会使树脂与玻纤的相界面结合性能得以提高，这可以在表3-3中可以得出结论，因为在表3-2中，树脂浇铸体A-2与A-3的耐腐蚀性能均是不错的，两者差别不是特别明显，但在表3-3中就可以发现A-3型树脂玻璃钢的耐腐蚀性能明显优于A-2型。综合以上因素，A-3类型的双酚A型不饱和聚酯树脂是在以顺酐类双酚A不饱和聚酯树脂中的耐腐蚀性能最好的。

4、结论

4.1 采用双酚A富马酸型（A-1）或环氧嵌段双酚A型共聚物的不饱和聚酯树脂（A-3）玻璃钢，适合于铜电解液介质的耐腐蚀作用。

4.2 当3,3-二醇:丙二醇=1:1时的双酚A型不饱和聚酯树脂玻璃钢尚能用于铜电解液介质中。

4.3 当3,3-二醇:丙二醇=1:2时的双酚A型不饱和聚酯树脂玻璃钢不能用于铜电解液介质中。

摘要：本文简要介绍了满足GMP要求的自流平涂料的关键技术及实践施工经验。

关键词：环氧树脂 自流平 GMP 应用

1、前言

随着现代工业技术和生产的发展，对于清洁生产的要求越来越高，要求车间地坪耐腐蚀、洁净和耐磨，室内空气含尘量尽量低，如食品、烟草、电子、精密仪器仪表、医药、医疗手术室、汽车和机场等生产制作场所，均要求洁净车间。这不仅是改善劳动条件的需求，更是现代产品质量的保证。目前国外的许多洁净车间地坪通常采用整体聚合物面层，其中基本上以一种称为“自流平涂料”的材料为主，由于一般情况下涂料的化学基材为环氧树脂，所以国内一般称为“环氧自流平涂料”（epoxy self-levelling flooring），这是一种弱析尘的材料。目前在国内外被众多的厂家和用户所接受和使用，尤其是医药行业，1996年国家开始在制药行业实施GMP标准，其中一个基础的硬件水平就是洁净地坪的制作。

环氧自流平涂料是以环氧树脂为成膜物，通过加入各种助剂、颜料、填料等加工而成，具有以下几个特点：

- ① 涂料自流平性好，一次成膜在1mm以上，施工简便；
- ② 涂膜具有坚韧、耐磨、耐药性好、无毒不助燃的特点；
- ③ 表面平整光洁，具有很好的装饰性，可以满足100级洁净度要求等级。

2、环氧自流平涂料的介绍

2.1 耐环氧自流平洁净地坪涂料是以环氧树脂为涂料成膜物，再通过添加固化剂、无挥发性的活性稀释剂、助剂和颜料和填料配制而成的一种无溶剂型的高性能涂料。环氧自流平涂料的成膜过程是一种化学成膜方法，首先将可溶性的低分子量的环氧树脂涂覆在基材表面后，分子间发生反应而使分子量进一步增加或发生交联而形成坚韧的漆膜。其中选用的环氧树脂要求树脂能够在常温下成膜，并且涂料膜要求具有高粘接性、较强的机械强度、抗化学药品性和良好的电气性。

2.2 国内外自流平涂料的比较

涂料在施工后能否达到平整光滑的特性，称为流平性，流平性是涂料应用中的非常重要问题，它影响涂层的表现和光泽，当涂料涂刷在基材上时，将留下刷痕，此刷痕可因涂料未干燥前的流动而减轻。当涂料流平性差时，用肉眼便可以看出涂层表面不平的情形。当肉眼看不出差别来，此时称漆膜是平的，涂膜由不平向平滑的推动力不重力，而是表面张力，一般情况下，流平性可以用ORCHARD公式评价。从理论上说，涂料粘度越低或涂层越厚，流平性就越好。由于自流平涂料的特殊性，一般要求成膜后的涂膜具有良好的流平性的同时，又要保持良好的表面性。目前纵观国内外的环氧自流平材料体系，主要有两个技术指导思想，一是国内的一般众多厂家所采用的指导思想（A类），A类技术主旨是：利用适量的溶剂来达到涂料良好的流平性，在涂装过程中，涂料中填料会逐渐下降，固化后的涂膜具有较好的流平性，但表面硬度不高，耐磨性较差，同时在施工中可能会产生较多的表面瑕疵等不足，这是片面追求流平性的结果；二是国外等众多厂商沿用的技术（B类），而B类自流平涂料是在保证树脂良好的流平性同时，依旧保持填料的均匀性，从而确保固化后的涂膜具有更好的表现装饰性。

正因为这两种不同技术指导思想，从而对自流平涂料及最后工程产生不同的影响结果，主要在于表面状况、贮存性和耐磨性，下面就分别对各个性能作一详细分析。

2.2.1 表面状况

影响自流平涂料地坪的表现性能主要有三方面：a)固化剂的选择；b)活性稀释剂的选择；c)流平消泡剂的选择。

- 1) 固化剂的选择是影响自流平地坪表面状况的主要原因，对于环氧自流平涂料，要达到一次施工成膜厚、短期固化后获得较高的粘接力要求，固化剂的选择是配方中最重要的工作，普通固化剂无法全部满足产品的技术要求，一般采用改性固化剂复配而成，在硬化过程中无游离胺析出。国外的自流平涂料一般情况下的固化剂有冬用、夏用、春秋用以供选择，施工完毕后的地坪表面有镜面效果，如高档汽车漆无眼点，色泽均匀丰满，而反观国内大多数自流平涂料，较多的厂家一般情况下不分春夏秋冬或地区的不同，均选用同一种固化体系，从而造成自流平在不同地区的适用性较差，可能造成在同一季节不同地区自流平施工时，施工质量不能得到很好的保证；同时一般情况下表面有油斑、白化点、针孔等现象。固化剂的选择原则上应该选用2种或多种固化剂进行复配，以达到所需要的镜面效果，一般来说，复配固化剂中应该含有抗水斑与抗白化的成份，同时速度相对较快的与较慢的固化剂复配以调节固化速度。由于各个厂家主方的配方各不相同，所以应用户应根据自己的配方根据地区气候差异，选用不同类型的固化剂或固化体系，使产品调节到一个最佳的适合点。
- 2) 活性稀释剂的选择：国外的自流平涂料一般采用C12-C14缩水甘油醚、丙烯酸酯缩水甘油醚，能提供较好的镜面效果，而目前大多数国内厂家采用BGE等缩水甘油醚，由于BGE材料的表面张力大，造成流平性不佳；同时BGE材料的蒸汽压较高，较易挥发，在影响表面效果的同时，又不利于环保；另外由于国内市场供应的BGE大多为国产原料，由于生产控制技术水平受限，材料的纯度不高，更易造成自流平地坪的表面状况的不良。
- 3) 流平消泡剂：自流平材料对于涂料漆膜的要求极高，特别是厚膜的条件下，即使涂膜在有限的时间内充分流平，但又要求厚膜中的气泡迅速排出而膜表面不留下任何缺陷，因此，流平消泡剂等助剂的选择及用量是极为关键的因素。一方面通过加入各类助剂，降低涂膜成膜时的表面张力，有利于涂膜的流平和消泡，但另一方面又要防止这类助剂过多的加入会引起不相溶物，对树脂、稀释剂及填料间的粘接产生不利影响。流平消泡剂的加入对自流平涂料的漆膜的表现有重要的促进作用，一般在固化剂和活性稀释剂确定后，再在各种气候条件下作反复试验比较，并最后优化结果。

2.2.2 贮存稳定性

A类的自流平涂料的贮存稳定性不好，涂料在放置一段时间后，会很明显的发生涂料中的较重成份（如颜料、填料等）发生沉降现象，使涂料形成两相。这虽然不是一种由于化学意义上的变质，但给最终用户或施工厂家带来诸多不便，用户在启用这些自流平涂料前，必须充分搅拌混合这些发生沉降现象的涂料，而在一些施工现场不可能具有这些充分搅拌的条件，即使具有搅拌的条件下，但也不能确保涂料与出厂的质量保证一致，这就可能导致质量隐患，而B类的自流平涂料则不会发生这种现象，我司出口自流平涂料到其它国家时，在放置3个月未后有这种“沉降”现象。

2.2.3 耐磨性：正如上文所说，质量好的自流平涂料在施工流平过程中不会发生涂料下沉现象，从而保证固化后的自流平地面有良好的耐磨性，而一些加入大量溶剂的涂料，则相对硬度较低。

3、环氧自流平涂料的施工

3.1 基层检查及处理

基层检查包括混凝土含水率的测定、平整度的测定、PH值的测定、强度的测定。因PH值、平整度、强度测定较为简便，这里不再累述，而因含水率对涂膜的影响很大，故对其测定作一介绍。

3.1.1 含水率测定

含水率的测定有以下几种方法：

- a) 塑料薄膜法 (ASTM4263)：把45cm×45cm塑料薄膜平放在混凝土表面，用胶带纸密封四边16小时后，薄膜下出现水珠或混凝土表面变黑，说明混凝土过湿，不宜涂装。
- b) 无线电频率测试法：通过仪器测定传递、接收透过混凝土的无线电波差异来确定含水量。
- c) 氯化钙测定法：测定水分从混凝土中逸出的速度，是一种间接测定混凝土含水率的方法。测定密封容器中氯化钙在72h后的增重，其值应≤46.8g/m²。

3.1.2 水分的排除

混凝土含水率应小于9%，否则应排除水分后方可进行涂装。排除水分的方法有以下几种：

- a) 通风：加强空气循环，加速空气流动，带走水分，促进混凝土中水分进一步挥发。
- b) 加热：提高混凝土及空气的温度，加快混凝土中水份迁移到表层的速率，使其迅速蒸发，宜采用强制空气加热或辐射加热。直接用火源加热时生成的燃烧产物（包括水），会提高空气的露点温度，导致水在混凝土上凝结，故不宜采用。
- c) 降低空气中的露点温度：用脱水减湿剂、除湿器或引进室外空气（引进室外空气露点低于混凝土表面及上方的温度）等方法除去空气中的水汽。

3.1.3 基层表面处理方法

对于平整地面，常用下列方法处理：

- a) 酸洗法（适用于油污较多的地面）：用质量分数为10~15%的盐酸清洗混凝土表面，待反应完全后（不再产生气泡），用清水冲洗，并配合毛刷刷洗，此法可清除泥浆层并得到较细的粗糙度。
- b) 机械方法（适用于大面积场地）：用喷砂或电磨机清除表面突出物，松动颗粒，破坏毛细孔，增加附着面积，以吸尘器吸除砂粒、杂质、灰尘。对于有较多凹陷、坑洞地面，应用环氧树脂砂浆或环氧腻子填平修补后再进行下步操作。

经处理后的混凝土基层性能应符合以下指标。

表1 合格混凝土基层指标

检查项目	湿度	强度	平整度	PH值	表面状况
合格指标	≤9%	>21.0MP	≤2mm/M	<10	无砂无裂无油无坑

3.2 涂刷底漆：用刷涂或滚涂方式涂底漆1至2道，每道间隔时间为8小时以上；在旧基层上需再增1道底漆。

3.3 腻子修补：对水泥类面层上存在的凹坑，采用EPOXY mortar填平修补，自然养护干后打磨平整。

3.3 刮涂面层：采用刮板将已熟化的混合料轻刮，使其均匀分布。按不同要求进行多道刮涂，厚度可达1~3mm。

3.4 打蜡养护：待自流平层施工完24hr后，对其表面采用蜡封养护，2周后即可使用。

3.5 施工验收：表面平整光洁、色彩一致、无明显色差。

4、环氧自流平地面的质量评估

目前国内有许多自流平涂料生产厂商以及施工工程公司，但最后自流平地坪的质量差异明显，在此根据我们的多年应用经验，提供一些实际工程经验给客户以及最终用户以评价工程情况：

4.1 表面状况：作为一种表面装饰性极强的自流平性涂料，要求自流平有良好的平整性，同时也不应该有气泡、杂物等不良状况。

4.2 饱满度：以前国内的许多自流平厂家基本上没有这个技术指标，但这在日本等国家是一个基本的技术指

标，我们通常采用反光率的一个指标来度量饱满度，我们要求在固化好的自流平地面上的反光率达到95%，而我们目前对国内许多生产厂家的产品进行测试表明，其反射率均不大于85%，从而造成亮度不高，这是上文提到的技术指导思想差异所致，除了以上之外差别之外，饱满度不好的自流平表面会出现一种如松花蛋上的“松花”形状的暗花，对着光线侧视时，会发现表面有一层模糊的雾状的油污。根据我们多年的工程经验，一个比较快捷的目视方法是，在开灯情况下，若饱满度比较好的地坪，上方的荧光灯（俗称“日光灯”）管在地坪上的投影清楚而不会发生走形现象；而在饱满度不好的情况下，灯管的投影则会模糊、变形。

4.3 硬度：作为地坪，要求固化后的地坪表面有一定的硬度，从而达到足够的耐磨性，填料会下沉的自流平涂料在固化后地坪的地面硬度不是太高，一般要求地坪的硬度 $>2H$ ，以达到工业使用要求。

5. 环氧自流平涂料的应用案例

作为一种高性能的环氧自流平涂料，迄今为止在大量的医药工厂、电子工厂等大量使用，面积从几十平米到20000平米的地坪，最早自1999年开始投入市场应用的地坪经过多年使用后依旧保持良好的表面情况。

6. 自流平涂料的技术发展

随着合成技术的发展，自流平涂料的生产及应用技术得到一些发展，具体如下：

6.1 聚氨酯系自流平涂料的出现，考虑到聚氨酯涂料耐磨性、良好工艺性的特点，一些厂家开始发展聚氨酯基的自流平涂料，目前在一些小工程上得到应用。

6.2 亚光型自流平涂料：考虑到一些实际生产以及美观的需求，有时要求表面呈现亚光效果，以前一些厂家或工程公司在施工时只能通过刷子在表干的表面压制出亚光效果，这样就可能导致亚光效果的不均匀，现在一些厂家通过配方调整，发展了一种天然的亚光效果的自流平涂料，采用这种涂料施工后，不再需要其它工艺就能获得亚光效果。

摘要：本文介绍了FUCHEM系列无溶剂绝缘树脂的性能及应用，着重探讨了产品的阻燃、低收缩、高耐腐蚀、高耐热等级等特性。

关键词：无溶剂；绝缘树脂；性能；应用；

1、前言

绝缘材料是指电导率小，可用以隔离不同电位带电体的材料。在实际使用中，它能把电位不同的导体隔离开，以保证电机电器的正常运行。随着国民经济的发展，机电工业以及新的能源技术的发展，对绝缘材料的新要求也日益突出，其趋势主要表现在六个方面：

- 发展高介电性能与高力学性能的耐高压绝缘材料；
- 发展高耐腐蚀，特别是耐电晕腐蚀、耐化学腐蚀等方面的绝缘材料；
- 发展高耐热性的绝缘材料；
- 发展阻燃型绝缘材料；
- 发展环保型绝缘材料；
- 发展高节能型绝缘材料，逐渐向中低温成型工艺过渡。

在各种绝缘材料中，绝缘树脂占很重要的位置，它也是很多绝缘材料（例如：板材、拉挤杆材、绝缘子、预浸材料以及SMC、BMC等）的基体主材，固化的绝缘树脂的性能高低将直接影响到绝缘工业的发展水平，影响到电机电器的质量。最近开发并成功应用的系列改性环氧无溶剂新型高性能新型绝缘材料，具有低收缩、阻燃、耐热温度高、耐腐蚀性能好等特点，能满足特殊性能的要求是一类具有发展前途的绝缘树脂。

2. 改性环氧无溶剂绝缘树脂性能及应用

改性环氧无溶剂绝缘树脂是采用高性能环氧树脂改性而成，使它在具有保持环氧树脂的绝缘性能、力学性能、耐高压性能等优异特性的同时又具有聚酯的低温固化、工艺流动性好、耐热等级高等性能。其特色为：

- ◆ 由于环氧结构的存在保证了树脂固化体的力学性能和绝缘性能；
- ◆ 由于耐高温体的引入可以大大提高树脂的耐热温度和粘度可调节性，比传统环氧树脂的耐热温度有提高，并有效的改进了施工工艺性能，减少固化过程中气泡的产生；
- ◆ 采用新型固化体系，比传统的酸酐固化体系能在较低的温度下迅速固化（改性环氧无溶剂绝缘树脂一般可以根据要求在常温~80℃情况下30分钟~1小时固化，而传统的环氧酸酐固化体系需要120℃以上，2~4小时才能固化），很快得到使用强度，得到具有高度耐腐蚀的低电导率聚合物，比传统的高温固化绝缘树脂节省了大量能源和操作时间；
- ◆ 由于改性体的引入提高了了树脂固化体的耐水解性能，比传统的环氧和聚酯绝缘树脂提高了耐腐蚀性能；
- ◆ 由于改性后树脂的固化仅在分子两端交联，因此分子链在应力作用下可以伸长，以吸收外力或热冲击，表现出耐微裂或开裂；
- ◆ 由于使用了活性稀释剂作为交联体，在固化过程中参加交联反应，无不良挥发，故使用过程中对环境无不良影响，同时又能保证树脂固化收缩率降低；

2.1 高耐热无溶剂绝缘树脂

随着现代高电压、大电网进入密集市区，电器设备日趋小型化、轻量化、高性能化，SF6组合电器是适应现代电力工业发展的先进输变电设备。SF6绝缘变电站包括电器开关、电缆、变压器等设备，在大城市和地下安装

具有许多优点。1000kV SF₆绝缘的电器设备所用的绝缘材料除设计因素外，主要取决于所用绝缘材料的性能。SF₆组合电器用绝缘件如绝缘拉杆、绝缘支柱和灭弧筒国外1980年代就已经产业化，较为先进的厂家有瑞士的Micafil公司和Cellpack公司。以前各公司主要使用环氧树脂，但在耐腐蚀方面一直不够理想（主要是SF₆在电弧作用下分解成：SF₄、SF₂、S₂、F₂、S、F、S⁺、S⁺⁺等，其中SF₄是强活性化合物，在水存在下生成氢氟酸，它不仅腐蚀金属件，而且会侵蚀绝缘材料，导致绝缘损坏）。

898高耐热无溶剂绝缘树脂具有较高的交联密度，固化后形成致密的结构，在防腐蚀方面得到突破，尤其在耐SF₆方面性能突出，表1列举了898树脂在某些介质中的性能。另外也正因为898树脂的高交联密度特性使它具有较高的热变形温度（155℃）和玻璃化温度（180℃），从而具有了较高的耐热温度，可以在180℃下长期工作。表2是898高耐热无溶剂绝缘树脂与某国外同用途产品（以环氧-酸酐固化体系）的性能对比。从表2中我们可以看出898树脂和云母或玻纤配合可以制成耐热等级为C级的复合型绝缘材料。

表1 898树脂的耐腐蚀性能

介质	浓度	推荐使用温度	介质	浓度	推荐使用温度
氟硅酸	10%	75	四氯化碳	100%	80
湿氯气	-	110	氯化氢（湿）	-	100
氢氟酸	1%	65	ClO ₂	-	80
氢氟酸	100%	65	SO ₃ （干）	100%	150
氢氟酸	20%	40	硝酸烟气	60	80

由此可见，898树脂可以适合各种耐SF₆产品的制作，如：变压器、电器开关、绝缘拉杆等的制作，可以当浇铸材料使用，也可以与不同的纤维或填料配合制成各种SMC及DMC制品；同时还是耐SF₆缠绕绝缘材料理想的树脂，特别是采用带缠绕成型、新型固化技术（红外线、微波等）制成的绝缘件既具有优良的机械性能，又具有优良的电性能。

表2 898树脂与国外同类用途产品比较

项目	某国外产品	898	测试标准
浇铸体HDT ℃	150	155	GB 1634-79
浇铸体玻璃化温度℃	178	182	GB11998-89
浇铸体耐热温度℃	182	185	GB/T13464-92
与E玻璃方格布复合板材耐热温度℃	195	201	GB/T13464-92
常态时浇铸体体积电阻率Ω·m	2.2 × 10 ¹²	4.3 × 10 ¹³	GB 1410-89
常态时浇铸体工频电气强度MV/m	70	68	GB 1408-89
浇铸体抗弯强度Mpa	130	125	GB 1449-83
浇铸体抗张强度Mpa	68	70	GB 1447-83
浇铸体抗冲强度kJ/m ²	20	18	GB 1451-83

另外，898特有的耐热性能，使其成为许多在高温环境中长期工作的电机电器首选的绝缘材料，例如：炼钢厂的高炉电机和高炉水泵电机、某些军工行业耐热电机、焦炭工业的焦炉水泵电机、航天器电器等。在这些环境

下工作的电机电器要有良好的耐高温老化性能，898树脂特有的耐高温老化特性，使它可以适应180℃条件下的绝缘保护作用，从而使电机电器能在180℃的条件下正常工作不会绝缘失效，这就确定了其在高温特定条件下的工作的稳定地位。

2.2 阻燃型无溶剂绝缘树脂

随着社会经济的发展，公众的安全防范意识日益提高，对电器产品的阻燃要求越来越高，要求电器产品绝缘结构既能满足绝缘的要求，又能满足阻燃。892是一种能有效满足这些性能要求的阻燃型无溶剂绝缘树脂。

892阻燃型无溶剂绝缘树脂浇铸体氧指数可达39，具有良好的化学阻燃性能和绝缘、耐腐蚀等特性，比传统的阻燃树脂（添加阻燃型树脂）阻燃效果更稳定，具有更低的发烟量，有效的保证了产品的阻燃性能，保护了人民的生命安全。表3是892阻燃型无溶剂绝缘树脂的性能指标，从表中可以看出892树脂有较高的热变形温度（125℃），从而其耐热等级可达到F级。同时892树脂还具有优良的机械性和突出的阻燃性、自熄性。

浇铸材料使用，也可以与不同的纤维或填料配合制成各种SMC及DMC制品；同时还是耐SF₆缠绕绝缘材料理想的树脂，特别是采用带缠绕成型、新型固化技术（红外线、微波等）制成的绝缘件既具有优良的机械性能，又具有优良的电性能。

表3 892阻燃型无溶剂绝缘树脂性能指标

项目	单位	技术指标	测试标准
粘度	Pa·s	0.40±0.10	GB7193.1-87
胶凝时间（常温）	min	20±5	GB7193.6-87
工频电气强度 常态 23±2℃ 浸水	MV/m	≥50 ≥40	GB1408-89
体积电阻率 常态 23±2℃ 浸水 155±2℃	Ω·m	≥1.0×10 ¹² ≥1.0×10 ¹⁰ ≥1.0×10 ⁸	GB1410-89
粘结强度	N	≥100	GB/T15023-2000
阻燃性能	S	V-0级	UL94-V标准
热变形温度	℃	125	GB1634-79

实际应用表明，892树脂在阻燃型电机、电器（尤其是耐高温阻燃型集成电路板、复合材料等）中应用良好，有效的保证了绝缘和阻燃两大性能，并能在155℃的条件下，长期工作。

2.3 零收缩型无溶剂绝缘树脂

在某些特殊电机电器（例如：摩托车磁电机、小变压器等）中，电磁线比较细，又经常耐受交变温度，由于绝缘浸漆的收缩造成电磁线断裂，严重影响产品的质量。还有一些大面积或高精度要求的复合绝缘材料，由于制作的应力作用，经常会翘曲变形。881零收缩无溶剂绝缘树脂，它能在冷热冲击环境中保证形状不变，具有良好的韧性和延伸性，较高的粘结力和耐冲击性，最大的特点是该树脂具有超低的固化线收缩率。表4列举了881树脂的性能，表5是881树脂与国内一知名品牌聚酯绝缘树脂的收缩性比较表。

数据表明，881具有超低的固化收缩率，能有效的保证制品的尺寸精度，适合于制作各种大面积板材，以及制作各种高尺寸精度要求的绝缘配件。已经在电子行业（特别是电脑集成电路板等）得到广泛的肯定。另外，已在国内某大型摩托车厂做过试样，能够保证在常温~155℃交变工作温度下，长期工作，制品质量稳定，废品反修率降低50%。

表4 881零收缩无溶剂绝缘树脂性能指标

项目	单位	技术指标	测试标准
粘度	Pa·s	0.50±0.10	GB7193.1-87
胶凝时间（常温）	min	20±5	GB7193.6-87
工频电气强度 常态 23±2℃浸水	MV/m	≥50 ≥40	GB 1408-89
体积电阻率 常态 23±2℃浸水 155±2℃	Ω·m	≥1.0×10 ¹² ≥1.0×10 ¹⁰ ≥1.0×10 ⁸	GB 1410-89
粘结强度	N	≥110	GB/T15023-2000
热变形温度	℃	105	GB 1634-79
浇铸体拉伸强度	MPa	≥65	GB 1449-83
浇铸体弯曲强度	MPa	≥110	GB 1447-83
浇铸体Barcol硬度	-	≥35	GB 3854-83

表5 881树脂与国内一知名品牌聚酯绝缘树脂的收缩性比较表

固化条件	固化线收缩率	
	881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%

3、聚酯型高介电特种树脂的性能及应用

聚酯型高介电特种树脂是采用国际先进工艺合成的高性能聚酯型绝缘树脂，它是一种低粘度的无溶剂型绝缘树脂，具有低收缩、低吸湿、耐化学腐蚀、以及高频绝缘性和较低的价格等优异的特性，可以替代传统的环氧型或环氧聚酯型无溶剂绝缘树脂。988树脂是这类树脂的代表产品。表6列举了988聚酯型无溶剂绝缘树脂的各方面性能。

20世纪70年代中期，随着卫星技术与电子技术的飞跃发展，世界上出现了能直接进行大面积电视覆盖的新技术，这就是卫星电视广播技术。到了80年代中期，卫星通信技术也应运而生，并且发展十分迅速。在新的世纪中，这两项技术将展现出更为广阔的发展前景。随着这两项技术的发展，对天线罩的要求也越来越高。

天线罩是通信系统的重要装置之一，除了具备优异的介电性能外，还必须具有较高的力学性能。对于在水上工作的天线罩其要求更高，一是耐长期海水腐蚀，二是吸水率极低，此外还能耐较高的外压。天线罩性能好坏直接影响到通信系统的通信距离、效果、可靠性和使用寿命。988与适当的纤维及合适的结构化树脂（例如：VPR 乙烯基聚酯树脂）配合能制出性能优异的天线罩。

除此之外 988还适用于制作各种大面积电子绝缘板材，尤其是印刷线路板，由于它的低收缩性能它可以更好的消除板材的固化应力，有效的防止了板材的应力翘曲，使产品形状保持不变。同时，988树脂具有较低的成型温度（80℃）和较短的成型时间，可以有效的节省能源和制作时间。与传统的环氧树脂和酚醛树脂相比988树脂的工艺性、机械强度和介电性能更好，该类型树脂制作绝缘板材已经在海外得到广泛的应用。

表6 988聚酯型无溶剂绝缘树脂性能指标

项目	单位	技术指标	测试标准
粘度	Pa·s	0.30±0.10	GB7193.1-87
胶凝时间（常温）	min	20±5	GB7193.6-87
工频电气强度 常态 23±2℃ 浸水	MV/m	≥50 ≥40	GB1408-89
体积电阻率 常态 23±2℃ 浸水 155±2℃	Ω·m	≥1.0×10 ¹² ≥1.0×10 ¹⁰ ≥1.0×10 ⁸	GB1410-89
粘结强度	N	≥90	GB/T15023-2000
热变形温度	℃	85	GB1634-79
浇铸体拉伸强度	MPa	≥220	GB1449-83
浇铸体弯曲强度	MPa	≥290	GB1447-83
浇铸体冲击强度	kg·cm/cm ³	≥190	GB1451-83
浇铸体Barcol硬度	-	≥35	GB3854-83

另外，988还可以作为绝缘浸漆使用。由于它的价位合理，固化温度低（常温~80℃），工艺性能优异等特点，可以替代传统的环氧聚酯型绝缘树脂，试想两种绝缘树脂价位相当的情况下，988树脂的固化温度较低，在能源方面就要节省大量的成本。

4、总结

正如我们在文章开头所说的，随着国民经济的发展，对绝缘材料的要求也会越来越高。人们迫切希望能够得到更加稳定安全的绝缘产品，达到高绝缘、高耐热、无环境污染等情况。本文所介绍的系列绝缘树脂具有阻燃、高耐热、高介电强度、低温快固化、低（无）毒，以及良好的机械性能和耐腐蚀性能，是新世纪理想的绝缘材料。

摘要：本文阐述了集成电路封装模塑料的研制、应用及发展，着重介绍了上海富晨公司新型封装绝缘树脂的优异性能。

关键词：集成电路 超低收缩 封装 模塑料

1、前言

集成电路的封装就是将封装材料和半导体芯片结合在一起，形成一个以半导体为基础的电子功能块器件。封装材料除了保护芯片不受外界灰尘、潮气、机械冲击外，还起到了机械支撑和散热的功能。当今约有90%的芯片用模塑料进行封装。

随着IC高度集成化、芯片和封装面积的增大、封装层的薄壳化以及要求价格的进一步降低，对于模塑料提出了更高且综合性的要求，具体如下。

(以下均要修改，调整语辞)

- (1) 成型性 流动性、固化性、脱模性、模具玷污习性、金属磨损性、材料保存性、封装外观性等。
- (2) 耐热性 耐热稳定性、玻璃化温度、热变形温度、耐热周期西、耐热冲击性、热膨胀性、热传导性等。
- (3) 耐湿性 吸湿速度、饱和吸湿量、焊锡处理后耐湿性、吸湿后焊锡处理后耐湿性等。
- (4) 耐腐蚀性 离子性不纯物及分解气体的种类、含有量、萃取量。
- (5) 粘接性 和元件、导线构图、安全岛、保护模等的粘接性，高温、高温下粘接强度保持率等。
- (6) 电气特性 各种环境下电绝缘性、高周波特性、带电性等。
- (7) 机械特性 拉伸及弯曲特性（强度、弹性模高温下保持率）、冲击强度等。
- (8) 其他 打印性（油墨、激光）、难燃性、软弹性、无毒及低毒性、低成本、着色性等。

从基材的综合特性来看，目前IC封装用邻甲酚甲醛型环氧树脂体系的较多，但由于环氧树脂的特性，使它在耐温性、工艺性、固化条件、封装流动性、固化物收缩等存在一些应用缺点。针对这些问题上海富晨化工公司开发了新型封装绝缘树脂，这种树脂具有工艺性好、固化方便、流动性好、固化收缩低的特点，目前已广泛替代环氧树脂成为这一行业的新宠。

2、集成电路封装用树脂的要求

2.1 高纯度

IC封装用模塑料的主要原料是树脂，由于IC封装时模塑料直接和蚀刻得十分精细的硅芯片及铝引线相接触，因此就对作为原材料的树脂的纯度有一定的要求，IC的集成度越高，对树脂纯度要求越高，因为树脂中残留的 Na^+ 、 K^+ 、以及 HCOO^- 、 CH_3COO^- 对芯片及引线都有腐蚀作用，尤其是树脂中可水解氯离子遇水和湿气会生成盐酸，它的腐蚀作用很大。封装后的IC例行试验中其中有一项就是高压水蒸煮试验（PCT），一旦树脂中可水解氯值超过标准，该项试验就通不过，树脂按可水解氯的含量不同分成4个等级，详见表1

表1 各级封装用树脂含氯水平（ $\times 10^6$ ）

分级	标准品	高纯品	超高纯品	最先进品
可水解氯值 [1]	50	30	20	10
可水解氯值 [2]	500	250~350	100~200	100以下
总氯值	1 000~1 200	600~800	400~500	300~400

由于新型封装绝缘树脂独特的结构特点，决定了其水解氯含量一般都在超高纯品（总氯值《400—500》）以上，具有更经济，更高纯的特性。

2.2 高功能化

IC封装用的树脂除了要求高纯度化外，随着高集成化封装的大型、薄壳化，目前要求解决的是低收缩性（低应力化）、耐热冲击和低吸水性等技术瓶颈。而新型封装绝缘树脂具有大分子高交联结构，从而使树脂具有收缩性低，耐热冲击性好，吸水率低的特性，可以拥有比同类产品更好的功能性。具体性能如下：

2.2.1 低收缩性

近年来，对于IC封装用模塑料最为关心的技术是模塑料固化后的内部应力问题。一旦内部应力的存在会使硅芯片表面的钝化膜产生裂缝、自身龟裂或连接线切断等现象。在目前超大规模集成电路产业化的时代，随着铝配线图的细微化、硅片大型化、封装的薄壳化，对树脂的低收缩特性要求就提出更高的要求。

内部应力发生的原因如下：模塑料热收缩与硅片热收缩有差异，即二者线膨胀系数不同，一般模塑料比硅片、引线的线膨胀系数要大一个数量级，同时加上模塑料在固化过程中产生的固化收缩，所以在成型加热到冷却至室温过程中会在硅片上残留应力。

热应力可以用下式来表示：

$$\sigma = K \cdot E \cdot \alpha \cdot \Delta T$$

式中 σ —热应力；

K—常数（固定值）；

E—弹性模量；

ΔT —模塑料Tg和室温的差；

α —热膨胀系数。

从该公式中可以看出降低树脂的弹性模量（E）和Tg，以及减少树脂的固化收缩率是减少热应力的有效途径。

新型封装绝缘树脂的最大特点是该树脂具有超低的固化线收缩率，从而使各种制品具有较低的固化后内应力，能够保证制品在冷热冲击环境中保证形状不变。表2是新型封装绝缘树脂与国内一知名品牌封装绝缘树脂的收缩性比较表。另外，美国密歇根州立大学的美国复合材料工程技术中心对该树脂的测试结果（ASTM标准下）也表明，该树脂的固化收缩率极低，该中心是选择了一美国著名的树脂供应商的产品作为对照，具体见表3。

表2 新型封装绝缘树脂与国内一知名品牌封装绝缘树脂的收缩性比较表

固化条件	固化线收缩率*	
	新型封装绝缘树脂	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%

* 根据HG/T2625-94《环氧浇铸树脂线性收缩率测定》进行试验。

表3 新型封装绝缘树脂体收缩率测试结果
(美国密歇根州立大学的美国复合材料工程技术中心对该树脂的测试结果)

固化条件	固化体收缩率	
	新型封装绝缘树脂	美国产对比树脂
CHP固化体系	—	7.18%
MEKP固化体系	1.73%	8.10%

数据表明，新型封装绝缘树脂具有超低的固化收缩率，能有效的保证制品的尺寸精度，以减小固化过程中的应力变化，以减少封装过程中对元件的电感、电偶等性能的影响，因而更适合于制作各种大面积绝缘封装。

2.2.2 耐热冲击性

参照相关标准对新型封装绝缘树脂的耐热冲击性能进行了测试，并结合产品实际应用，作了交变温度试验（-80~80℃，温度变化率4℃/min，循环周期120/min）见图1：

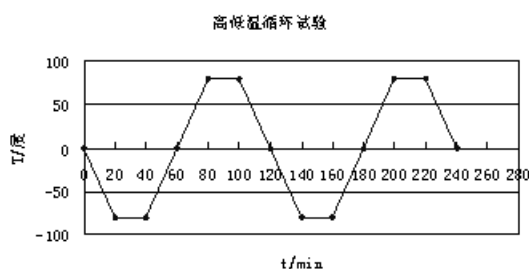


图1 交变温度试验循环示意图

经10个循环周期试验，树脂玻璃钢试板无裂纹、发白、脱胶、鼓泡等老化现象，证明树脂耐高低温交变性好，同时对玻璃钢层合板在低温下的力学性能进行了测试，并与常温下力学性能进行了比较，具体见如表4。

表4 新型封装绝缘树脂耐热冲击性能表

温度 (°C)	80°C	-80°C
拉伸强度Mpa	215.0	220.0
拉伸模量Gpa	14.0	13.9
弯曲强度Mpa	291.0	281.1
弯曲模量Gpa	9.1	9.0

2.2.3 低吸水性

同时新型封装绝缘树脂较通用树脂具有更好耐水性能和力学强度，可以作为绝缘封装的上佳的结构材料。我们对新型封装绝缘树脂按《玻璃纤维增强塑料耐水性试验方法》（GB2575-89）进行了耐水性试验，结果见表5：

表5 新型封装绝缘树脂吸水性试验

试验条件	结果
24小时25°C	增重0.015%
2小时100°C	增重0.43%
0.16%	3.6%

从以上的数据可以看出新型封装绝缘树脂具有较低的吸水性能。

2.2.4 固化条件及工艺性能

新型封装绝缘树脂的粘度较低（一般 $0.25\sim 0.65\text{Pa}\cdot\text{s}$ ），具有良好的工艺性，适合各种成型工艺（包括模压、拉挤、灌封等）。另外，新型封装绝缘树脂还可以根据不同的使用要求采用不同的固化体系，在常温、中温、高温条件下均可以良好地固化达到最佳性能。

3、填充料对模塑料性能的影响

基于树脂与填料或增强材料等均具有良好的相容性和浸润性，也为了达到综合性能的要求和降低成本要求，在模塑料中填充料的用量可达到相当大的比重，最多可达80%（重量比），因此填料对成型性固化产物的特性有显著的影响。填充料除了粒径分布、形态、表面处理方面会最终对模塑料性能带来影响外，各种热膨胀系统和热传导率的填充料对提高模型料的性能有更大的作用。

(1) 减少溢料

用最大粒径 $74\mu\text{m}$ 以下球形的熔融二氧化硅和最大粒径 $40\mu\text{m}$ 以下的熔融二氧化硅的粉碎料，以55%~95%（质量分数）和45%~5%（质量分数）相混合，成为比表面积为 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以下的混合填料。它的用量占总个封装模塑料的40%~90%（质量分数）。由此组成模塑料填料体系可以减少模塑料飞边的产生。

(2) 提高耐湿性

(a) 最大粒径 $149\mu\text{m}$ 的合成低 α 线球状二氧化硅；(b)最大粒径 $74\mu\text{m}$ 的低线角形二氧化硅。(a)+(b)合计量中含有6%（质量分数）以上为粒径 $44\mu\text{m}$ 以上的混合填料。用它作为封装用模塑料的填料，可以减少吸湿量3%左右。

(3) 低应力的填料

用氨基聚醚型有机硅氧烷处理平均粒径为 $8\mu\text{m}$ 的棱角状二氧化硅及平均粒径为 $6\sim 8\mu\text{m}$ 的球状二氧化硅，按以下配方（质量份）组成模塑料，再测定其热应力，结果见图15-10。

(4) 流动性提高

为提高模塑料的流动性，可采用粒径为亚微米级到 $10\mu\text{m}$ 的二氧化硅作填料。

(5) 改善热力学性能的填料

用 β -锂霞石代替不分二氧化硅作为填料，可降低成形料的线膨胀系数。用球撞矾土粉末量作填料可提高热传导率。

(6) 减少模具磨损的填料

用部分到一般量的平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 以下的硫酸钙代替二氧化硅作填料可减少模具的磨损。

(7) 提高机械性能的填料

在40%~60%（质量分数）的 Al_2O_3 和40%~60%（质量分数）的 SiO_2 混合填料中添加1%~80%（质量分数）平均直径为 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 、平均长度为 $1\sim 200\mu\text{m}$ 的陶瓷纤维、由此制成的模塑料的冲击压缩强度能提高。

4、集成电路封装用模塑料的发展动向

4.1 自20世纪70年代中期开始我国研制电子元器件塑封用模塑料，为了满足军事工业的需要研制了聚烷树脂和聚苯甲基烷氧烷树脂作为模塑料的基材，虽然它们有很好的耐高、低温性和耐潮防水性，但它们的粘接性很差，PCT试验后泄漏铝很高。80年代初期收到从美国海索公司、日本日东电工环航模塑料的启发，转向研制环氧型模塑料。1986年，实现了基础树脂邻甲酚甲醛环氧树脂、低氯含量Novolac酚醛树脂和用于12KIC封装用环氧膜塑料的生产。经过十几年来我国个研究院所、大学和工厂的共同努力，在高纯度邻甲酚环氧树脂、Novolac酚

醛树脂、模塑料配制技术等方面有了很大的进步。

李善君等指出天然石英粉往往含有放射性杂质，它在衰老时放出 α 粒子会引起存芯片工作的“软误差”，而由气体硅烷制造的高纯度石英粉可以大幅度降低因放射性产生的软误差。

张知方等人报道研制成功，高纯度的邻甲酚甲醛环氧树脂，其质量已接近日本住友ESCN同类产品。

俞亚君报道了萘环类多功能环氧树脂作为乃热低吸水性模塑料基材，可解决超大规模集成电路在安装时的软焊开列问题。

上海富晨化工有限公司根据封装用模塑料市场情况，开发出新一代高性能快固化封装绝缘树脂，具有低收缩、低吸水率、耐热冲击性好、绝缘耐热温度高（F、H、C、N级均有）、固化物导热好、固化后热应力低等特点，而且可以任意温度固化，固化方便，工艺性能优异。

上述的研究成果都处于实验室阶段，总体上来说我国的电子封装用模塑料技术水平、产品质量、可靠性和国际先进水平还有很大的差距，还不能满足大规模集成电路封装的要求。

随着电子工业的飞速发展，集成度迅速从16K比特发展到64K比特，又飞跃到256K比特，目前发达国家已实现了1024比特超大规模集成电路（VLSL）的工业化生产，线径 $0.03\mu\text{m}$ ，集成度的提高、元件的小型、扁平化均对EMC提出了更高的要求。

(1) 树脂纯度的提高 IC中的铝电极极易受到树脂中的 Na^+ 、 Cl^- 的腐蚀，因此必须严加控制，要求进一步提高环氧树脂净化技术，目前已使高纯度的邻甲酚甲醛树脂实现了工业化生产（ Na^+ 含量 $<1 \times 10^6$ ， Cl^- $<1 \times 10^6$ ，可水解释氯 $<350 \times 10^6$ ）；超高纯度的树脂正在创造条件进入工业化生产阶段（ Na^+ 、 Cl^- 含量同前，可水解释氯量进一步下降 Na^+ 含量 $<150 \times 10^6$ ）。

(2) 提高封装料可靠性的关键技术是实现低应力化。封装后的IC在经受严格的冷、热冲击，高压水蒸者的试验时，致使封装失败的原因是内应力引起的封装料和元件界面发生开裂。所以在实现封装料的低应力化时，只有采取降低线膨胀系数和降低弹性率。降低线膨胀系数的最好方法是在封装料中使用高填充量的二氧化硅。据研究，当填料量应达到60%~70%（体积分数），甚至更高，线膨胀系数可抵达 $1.0 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ ，固化收缩几乎是零。高填充量会是模塑料的熔融流动性变差，对测试使用平均粒度为 $6\sim 8\mu\text{m}$ 球型熔融二氧化硅。

4.2 通用级模塑料

通用级模塑料主要作为电器绝缘和结构件的制造，虽然树脂的纯度要求没有电子级那么高，但对力学性能要求却横傲。为了提高材料托受热性、层间剪切强度，对树脂体系和纤维增强方法进行了深入的研究。例如美国3M公司最近推出名为Scotchply PR-500的产品，制造过程中采用真空混炼，模塑时无需排泡，制品有很高的耐冲击强度，短梁剪切强度达到 $83\sim 90\text{Mpa}$ ，弯曲模量为 3500Mpa 。

该公司另一个新产品SP381S-2是特种玻璃纤维增强的环氧树脂预浸料，它具有很好的耐低温、防湿热型，能在 $-54\sim 104^\circ\text{C}$ 范围内使用，使热压缩强度为 531Mpa ，室温下短梁剪切强度为 93.2Mpa ，分别是E玻璃纤维增强预浸料的1.36倍和1.21倍。



应用篇

工程应用

摘要：本文简要介绍了酚醛环氧乙烯基酯树脂的性能特点，并介绍了在耐高温强腐蚀场合的应用。

关键词：酚醛环氧乙烯基酯树脂；耐高温强腐蚀；应用

1、前言

我国是以燃煤为主的国家，粉尘、二氧化硫（SO₂）、氮氧化物（NO_x）我国大气的主要污染物。这种能源结构决定了：在20世纪50年代的工业化初始发展阶段，全国煤炭消耗量为2000-10000万吨，二氧化硫的排放量为50-200万吨；在60-70年代的工业化第二阶段，煤炭消耗量为1000-45000万吨，二氧化硫的排放量为300-700万吨；在工业化第三阶段，煤炭年消耗量达80000万吨，二氧化硫的排放量为900-1500万吨；同时在燃煤过程中产生相当量的氮氧化物，如2000年我国燃煤电厂的NO_x的排放量达到290万吨。因此我国的能源结构特点导致了较多的重腐蚀情况，形成了酸雨等污染情况，因此尤其是燃煤电厂中，对于二氧化硫或氮氧化物的防治是势在必行，目前国内外较为有效的手段是烟气脱硫（FGD）。

同时，我国的化学工业、有色冶炼、或其它重工业的工业化技术得到了长足的发展，由此发展中的污染和腐蚀也越来越严重，如在钛白粉工业、制酸工业、有色金属冶炼中；同时工业结构中污染较重的工业所占的比例也较大。

以上各种情况中，均会涉及到高温条件下的强腐蚀情况，根据腐蚀介质的特点，国内较多生产厂家较多的采用非金属材料等手段如玻璃钢来解决防腐蚀问题。而在耐高温强腐蚀场合，高交联酚醛环氧乙烯基酯树脂玻璃钢的应用引人注目。

2、酚醛环氧乙烯基酯树脂简介

酚醛环氧乙烯基酯树脂是采用高环氧值、多官能的酚醛环氧树脂与甲基丙烯酸反应而成，主要用于存在溶剂、氧化性介质和高温烟等特殊耐腐蚀性环境，玻璃钢在高温条件下树脂具有高的强度保留率。特殊的化学结构赋予了该树脂独特的理化特性：①树脂具有非常高的热变形温度（达150℃），并具有良好的力学性能；②树脂的高交联密度使其具有良好的耐溶剂性；③能耐各种氧化性介质，如双氧水、湿氯气、二氧化氯等；④良好的粘接性，包括与碳钢、PTFE等基材。表1是898酚醛环氧乙烯基酯树脂与其它同类树脂的比较。

表1 酚醛环氧乙烯基酯树脂的比较

项目	国外D-470产品		898乙烯基
	典型值*	实测值	
热变形温度（HDT）℃	149-154	137	150
抗拉强度Mpa	85	59	72
抗拉模量Gpa	3.6	3.6	3.5
断裂延伸率%	3-4	2.1	2.6
弯曲强度Mpa	131	116	112
弯曲模量Gpa	3.8	3.9	4.1
冲击强度KJ/m ²	2-4	2.0	2.0

*：国外产品典型值测试方法是按ASTM标准进行的，而实测值是按中国国家标准（GB）检测的。

从上表可以看出：由于采用不同测试标准，测试结果相差很大，在同等测试标准（国标）下，898酚醛环氧乙烯基树脂的力学性能与国外产品相近，某些指标（如热变形温度、抗拉强度及断裂延伸率等）还要好一些。

3、酚醛环氧乙烯基酯树脂玻璃钢在高温下的力学性能

酚醛环氧乙烯基酯树脂较多的应用在高温条件下的耐腐蚀场合，如脱硫装置（FGD）、高温烟囱等。在这些高温应用场合中，对树脂的要求较高，尤其是树脂玻璃钢在高温条件下的力学强度保留率，因为树脂玻璃钢在较高的使用温度下，会发生力学性能的损耗，若按室温条件下的力学强度进行设计就可能会导致玻璃钢制品的失效，因此，树脂的高温性能指标对于产品的设计是非常重要的。表2和表3是898酚醛环氧乙烯基树脂玻璃钢高温力学性能的测试结果，测试方法按GB9979-88进行，其中积层板采用6层450g/m²短切纤维毡手糊而成，树脂含量达70%，积层板的厚度为6mm，所有试样均经过充分的后固化处理。

从表2中可以看出，898树脂制作的玻璃钢在150℃时仍保持着良好的力学性能。

表2 898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

表3 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%

注：表3中的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%。

4、酚醛环氧乙烯基酯树脂的耐腐蚀性

特有的化学结构赋予了树脂优良的耐腐蚀性能，我们的试验结果和现场挂片试验证明了这一点。我们根据试验挂片的强度保留率、外观、硬度保留率、色泽变化和增失重等综合情况判断树脂是否耐某个特定的腐蚀条件。表4是898酚醛环氧乙烯基树脂的耐腐蚀情况。

表4 898酚醛环氧乙烯基树脂的耐腐蚀性能

介质	浓度	推荐使用温度	介质	浓度	推荐使用温度
冰醋酸	100%	40	双氧水	35%	65
盐酸	37%	50	湿氯气	-	110
硫酸	75%	50	SO ₂ (气)	-	120
四氯化碳	100%	80	SO ₂ (干)	100%	150
氯乙烷	100%	25	烟道气	-	175
氯苯	100%	40	ClO ₂	-	80
氯苯	100%	25	硝酸	40%	25
甲苯	100%	50	硝酸烟气	60%	80
二甲苯	100%	50	氢氟酸	20%	30

5、耐高温强腐蚀场合中的应用

5.1 耐高温强腐蚀场合的应用优势

在各种高温条件下的重腐蚀场合，酚醛环氧乙烯基酯树脂制作的玻璃钢，与金属材料相比，重量较、比强度高、耐瞬时超高温性能，因此在相关领域中得到应用。

5.1.1 耐腐蚀性能

由于酚醛环氧乙烯基酯树脂的高交联密度与高的热变形温度特点，使树脂的耐蚀性能较好，如8mm的普通碳钢在浓度为0.1%的二氧化硫潮湿环境中，只需1-3个月即可腐蚀透，而6mm防腐层的玻璃钢制品则可保持10年的使用寿命。

5.1.2 耐热性能

在各种高温应用场合，如在湿法脱硫工艺中，混合气体在进口的温度在160-180℃左右，系统中的部件又要承受瞬间的温度交变，潜在的热破坏和产生的强腐蚀性副产品导致人们选用一些昂贵价格高镍合金等结构材料。而酚醛环氧乙烯基酯树脂由于具有较高的热变形温度，玻璃钢制品可以成功替换一些金属制件，玻璃钢脱硫塔可

用于更高的温度，寿命更长，也更可靠。

5.1.3 耐磨蚀性能

可以通过加入适当的耐磨、耐蚀填料来提高玻璃钢的耐磨性，因此在腐蚀环境中的玻璃钢耐磨性能优于钢材。

5.1.4 玻璃钢的价格优势

根据设备的尺寸和类型，玻璃钢的造价约是高镍合金的造价的1/3。直径为4米的玻璃钢吸收塔造价仅是高镍合金包覆吸收塔的一半。

5.2 应用案例

898酚醛环氧乙烯基酯树脂由于其优良的力学性能，使其在国内外的众多耐高温强腐蚀条件中得到应用。

5.2.1 150℃长期使用条件下的强酸尾气装置：该甲方工厂生产过程中，排放的尾气中含有硫酸废气、二氧化硫、氯化物和氮氧化物等复杂的强腐蚀介质，长期使用温度为150℃，偶尔作用温度达到180℃。该公司原来采用进口的不锈钢制作，成本较高，但防腐蚀性能不太理想，几乎每年都要进行维修。后改用898酚醛环氧乙烯基树脂，已使用近2年未出现异常。

5.2.2 脱硫装置：近期在一滨海的火力发电厂的玻璃钢脱硫装置中得到成功应用。该装置最高使用温度达到150℃左右，玻璃钢制造厂对国内外几家乙烯基树脂供应商的产品进行了测试和综合评价，最终选定了898酚醛环氧乙烯基树脂，厂家认为，该树脂具有优良的耐蚀和耐温性的同时，工艺性也相当好。

5.2.3 含湿氯气的碳钢内衬：在该工程中，要求对于金属槽盖进行防腐处理，长期使用温度达130℃，偶尔作用温度达150℃，又含有湿氯气的强腐蚀环境，原来该厂采用316L号不锈钢进行防腐，但不到一年金属表面就严重腐蚀，在应用898树脂作内衬防腐处理后，使用已近12个月未有发现表面腐蚀，使用情况良好。

5.2.4 在智利一铜矿冶炼厂：在该公司的脱硫装置和高温烟囱中均采用898树脂，使用情况表明，898乙烯基树脂的耐高温性能和耐腐蚀性能良好。

5.3 应用中的注意点

根据我们的实际应用经验，树脂在高温条件下使用时，对于玻璃钢制作中的每个细节都应该给以充分的注意，包括结构层树脂选择、增强材料的选择等。

5.3.1 在含氟介质的条件下，增强材料不应该选用玻璃纤维，此时应该选用碳纤维或者其它能耐高的有机纤维。

5.3.2 结构层树脂的选择一定要注意树脂高温下的力学性能，应该选择耐温性能较好树脂，以保证玻璃钢在高温使用条件下应有的力学强度。在高温玻璃钢烟囱的设计中，应根据不同温度段要求选用相关的结构层树脂以降低制作成本。

摘要: 结合目前国内外相关标准, 阐述整体玻璃钢在烟囱中的应用情况, 并对其中的材料选择、制造和安装环节进行了详细的技术说明, 可为行业内的制造厂家提供技术参考。

关键词: 烟囱; 防腐蚀; 玻璃钢; 乙烯基树脂; FRP

1、前言

在工业生产中, 通过高空排除各种经过处理达标废气的烟囱或排气筒都存在防腐蚀问题, 排气烟囱防腐蚀设计要考虑的主要因素是: 被排放气体的化学组成、温度、湿度、气体的压力和流速, 以及筒壁表面是否会形成冷凝酸等。筒壁的露点可根据排放介质组成、温度湿度等情况计算求得。有以下几种情况:

- 1) 在一般情况下, 经常处于 150°C 以上的高温烟囱, 筒壁不易结露, 很少形成冷凝酸, 因此腐蚀比较轻, 例如电厂不脱硫的烟囱等。
- 2) 处于温度低于 150°C 以下, 而且含有大量的腐蚀性气体和可溶盐的烟囱, 腐蚀比较严重。例如生产硝酸的尾气排气筒, 气体温度小于 90°C , 氧化氮含量比较高; 生产硫酸的尾气排气筒, 气体温度在 60°C 以下, 含大量二氧化硫; 有色金属锡冶炼厂烟囱, 气体温度 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$, 含氟化氢和氧化硫, 造纸厂碱炉的烟气温度在 110°C 以下, 含有各种钠盐; 化纤厂粘胶车间在常温下排出含硫化氢、二氧化碳气体等等。总之处于烟气露点温度以下的腐蚀性气体和粉尘作用下的烟囱, 一般腐蚀比较严重。

电厂脱硫烟囱中最常见的腐蚀性气体是未除净的二氧化硫和保留下来的三氧化硫。二氧化硫遇水转变成亚硫酸, 三氧化硫遇水成硫酸。硫酸与混凝土中的水化物通过酸或盐的离子交换, 生成易溶的钙盐、铝盐、铁盐和硅胶等。粘土砖中的氧化铝, 也能与硫酸生成易溶的盐。烟气中的盐也是不容忽视的介质, 很多易溶盐都能渗入砖和混凝土的内部, 吸潮后再结晶膨胀而破坏材料结构。烟气中的固体尘埃对烟囱内壁造成一定的磨损, 在选择烟囱材料和衬里时, 也要适当考虑这一因素。

进入21世纪以来, 国家环保法规对烟囱排出的气体清洁度提出了严格要求。采取各种洗涤塔、吸收塔对烟气进行脱硫、脱硝及其他脱酸等处理措施后, 烟气的温度越来越低($45\sim 95^{\circ}\text{C}$), 尚存的未处理干净的 SO_3 , SO_2 , HCL , HF 等介质都在其本身的露点温度以下, 导致湿烟气的酸性增大, 对排烟筒体表面的腐蚀性增强。针对强腐蚀湿烟气, 欧美发达国家从1970年代开始采用玻璃钢排烟筒进行排放, 以有效应对烟气对排烟筒的腐蚀。40多年来的玻璃钢烟囱使用业绩也证明了它具有防止腐蚀和长期承受荷载的能力。为此美国颁布了“燃煤电厂玻璃纤维增强塑料(FRP)烟囱内筒设计、制造和安装标准指南” ASTM 5364; 国际工业烟囱协会(CICIND)也发布了“玻璃钢(GRP)内筒标准规范”。

国内玻璃钢烟囱使用起步较早, 从上世纪60、70年代开始在化工、有色、冶金等行业的排气筒都有应用, 但直径比较小($1\text{m}\sim 2\text{m}$), 高度也不超过50m。1980年代中期河北省中意玻璃钢厂首家引进玻璃钢缠绕技术与设备, 推动玻璃钢烟囱进入了快速发展期, 目前玻璃钢烟囱的直径达到了5m, 高度达到了100m以上。由于没有相应的规范, 其使用受到了限制。目前, 尤其国内燃煤电厂的大机组用烟囱, 面临着脱硫后的酸性湿烟气对排烟筒体表面的强腐蚀性, 采用玻璃钢烟囱将是解决烟囱腐蚀问题的一条新的主要途径。

本文就结合有关已实施或即将实施的标准, 对于玻璃钢烟囱中的一些技术进行探讨。

2、烟囱防腐蚀的形式选择

排放干烟气的烟囱受腐蚀比较严重的部位, 是在烟囱上部, 这些部位由于受室外空气的影响容易形成冷凝酸。凡设有内衬的烟囱, 腐蚀介质容易侵入的部位, 一是通过衬里分段的交接处, 例如外筒支承牛腿部位; 其

次，是通过砖砌体的夹缝进入外筒与衬里之间的夹缝处的烟气介质，进而腐蚀外壁。

对于排气腐蚀性强的湿烟囱和潮湿(半干)烟囱，要采用耐腐蚀材料制作或在筒内衬耐腐蚀材料。根据不同工况条件，可以采用不同的防腐蚀材料以及不同的结构形式：

- 1) 腐蚀较严重的烟道和烟囱可根据腐蚀介质的不同和工况条件而采用塑料、耐酸石材、耐酸砖、玻璃钢、不锈钢、合金钢，钛板等。
- 2) 腐蚀较轻的烟囱，可以采用耐酸混凝土、涂层衬里等。
- 3) 腐蚀严重的烟囱，一般不宜采用砖砌外筒。在化工、冶金、造纸和锅炉烟囱腐蚀后被迫拆除的实例中，腐蚀基本都发生在外筒是砖砌体的情况下。砖烟囱（包括有衬里的在内）在受腐蚀后很难加固，而且容易因局部腐蚀而失去稳定。

目前即将出台有关标准中，结合国内外工程实践，从技术和经济等各方面综合考虑，对各种烟囱的防腐蚀结构的选用形式，进行了归纳：

表1.1 烟囱结构形式选择

烟囱类型		烟气类型	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		□	☆	☆	□	×
	钢内筒	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。

为了克服烟囱中介质的在温度条件下的腐蚀，人们一直在寻求耐温、耐腐蚀的材料，而综合多年的国内外应用实例，全玻璃钢（FRP）形式不失为一种良好的防腐蚀形式，尤其是电力等行业中的经脱硫后的湿烟气烟囱防腐蚀，是以后烟囱防腐蚀的重要方向。玻璃钢是发展较早、应用广泛的一种复合材料，具有十分显著的性能特点。与金属材料或其他无机材料相比，它耐腐蚀、重量轻、比强度高、电绝缘、耐瞬时高温、传热慢，克服了传统衬里材料与结构材料之间存在的附着力差异，膨胀系数不同而发生脱落，分层等质量隐患，是一种兼具功能和结构特性的新型材料，玻璃钢烟囱较其他材料制成的烟囱如不锈钢更常用。因为其相对具有以下优点：

- 1) 玻璃钢能提供更宽范围的耐腐蚀性能；
- 2) 玻璃钢的材料成本相对要低；
- 3) 使用寿命更长；
- 4) 玻璃钢比重小，使得其更易运输，也意味着支撑他们的钢材更少。所以其综合安装费用更低。

在表1.2中列出了目前几种在电厂烟囱适用的材料的比较

表1.2 电厂烟囱中的几种材料比较表

特性	结构材料		
	FRP	耐酸砖衬里	合金
耐化性	好	好	适当~好
耐热性	足够	好	好
安装成本	合理	高	适当~高
修理成本	低	高	低
修补停机时间	短	长	短

3、玻璃钢烟囱的一般规定

3.1 使用温度和年限

在ASTM 5364 “燃煤电厂玻璃纤维增强塑料(FRP)烟囱内筒设计、制造和安装标准指南”中规定了玻璃钢烟囱适合于无GGH的湿饱和烟气运行温度(60℃以下),当FGD吸收塔有旁路时,在开启旁路烟道后的烟气温度,则在短时间内不超过121℃。国内燃煤电厂用于排放湿法脱硫烟气的温度,在无GGH时,大约在45℃~55℃范围,有GGH时,大约在80℃~95℃范围。从我们调查的国内化工、冶金和轻工等行业现有玻璃钢烟囱(大多数用于脱酸后的烟气)的使用情况来看,绝大多数长期运行温度不超过100℃。当烟气温度于100℃时,可在烟囱前段采取冷却降温措施(如喷淋冷却),以确保烟气运行温度在合适的区间内。

在一些在烟囱装置中,在事故发生时,短时间内烟气温度急剧升高,而玻璃钢短期内的使用温度极限应不能超过基体树脂的玻璃化温度(T_g)。一般情况下烟气最高设计使用温度(T)应符合: $T \leq (HDT - 20)^\circ\text{C}$ 。

另外,玻璃钢烟囱的耐寒性能也是一个考虑指标之一,材料的耐寒性能常用脆化温度(T_b)来表示。工程上常把在某一低温下材料受力作用时只有极少变形就产生脆性破坏的这个温度称为脆化温度。同常温下性能相比,随着温度的降低,玻璃钢材料的分子无规则热运动减慢,结构趋于有序排列,树脂将会发生收缩,柔性越好收缩越大,同时树脂伸长率会下降,而拉伸强度和弹性模量将增大,弯曲强度也会增加,树脂呈现脆性倾向。鉴于目前已有正常使用在-40℃下玻璃钢材质的管道和储罐情况,确定了-40℃作为玻璃钢烟囱的使用下限温度。

根据有关国内外的标准,整体玻璃钢烟囱的设计使用年限如下。基本上是与一般电厂的设计寿命相当:

标准	ASTM D5364	CICIND
使用寿命	35年	25年

3.2 玻璃钢烟囱设计中的一般规定

玻璃钢烟囱的筒壁应由防腐蚀内衬层、结构层和外表面层组成,并应符合下列规定:

- 1) 防腐蚀内衬层应由富树脂层和次内衬层组成,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%(wt),也可选用有机合成纤维材料;次内衬层应采用玻璃纤维短切原丝毡或喷射纱,其厚度应不小于2 mm,树脂含量应不小于70%(wt)。

当内衬层需防静电处理时,可采用导电碳纤维毡或导电碳填料,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 Ω 。

- 2) 防腐蚀内层及外表层树脂含量较高,强度及模量较低,在计算结构强度和承载力时,均不考虑。另玻璃钢的弹性模量较低,因此需对挠度做出相应规定;同时在力学设计时要求玻璃钢烟囱的筒壁结构层最小厚度应不小于6mm。结构层应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 $35 \pm 5\%$ (wt),厚度由边学计算确定。在力学计算设计时,要综合考虑各种因素,包括玻璃钢烟囱的轴向强度和稳定性计算、烟气正负压和风荷载下的强度计算、玻璃钢筒外侧压力验算、加强肋的抗弯强度验算、开口补强和连接处的计算等。
- 3) 外表面层中的最后一层树脂应采取无空气阻聚的措施。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。
- 4) 由于玻璃钢材质的耐磨性能不强,在高的烟气流速下,对拐角或突变部位的冲击和磨损加大,导致腐蚀加强。可通过在树脂中添加耐磨填料(如碳化硅等)来提高该部位玻璃钢的耐磨性。
- 5) 防腐蚀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,层间不得脱层。

4、玻璃钢烟囱的树脂选择

玻璃钢作为一种新型的防腐蚀形式,其中的防腐蚀树脂的选择是相当重要的,目前,国内用的比较多的防腐蚀树脂主要有:双酚A型不饱和树脂、氯化不饱和树脂和环氧乙烯基酯树脂:

1、双酚A型不饱和聚酯树脂:

具有良好的耐酸、一定的耐碱性和较好的综合机械性能和耐温性,国外1970年代作为耐蚀型UPR的代表大量使用,但由于其断裂延伸低、脆性,1980年代后逐渐被环氧乙烯基树脂所取代。

2、氯化不饱和聚酯树脂:

是以HET酸(氯氰酸)为主要原料合成的不饱和卤代的聚酯树脂,它们具有优良的耐腐蚀性能,同时又具有良好的阻燃性。特别适合用于制造耐高温、耐含氯(氟)化学介质或耐强氧化环境(包括湿氯气、盐酸蒸汽)的设备,如烟囱内衬,烟道气导管,铬电镀槽,浸酸槽和氯气管线。

3、环氧乙烯基酯树脂:

是国际上世纪80年代以来公认的高度耐腐蚀树脂,是由甲基丙烯酸与环氧树脂反应而成。它结合了环氧树脂的优良耐热、机械和化学性能及UPR树脂的优良工艺性能。目前乙烯基系列产品中,有常规的双酚A环氧型、酚醛环氧型、高交联型、阻燃型等产品,目前结合相关标准的内容,新编的国家标准中规定采用反应型阻燃环氧乙烯基树脂。

反应型阻燃环氧乙烯基酯树脂的液体树脂技术指标应符合现行国家标准《纤维增强用液体不饱和聚酯树脂》GB/T8237的规定外,其他性能和技术要求尚应符合下列规定:

1、树脂浇铸体的主要性能应符合表3.1要求:

表3.1 树脂浇铸体的主要性能

力学性能	耐蚀层树脂	结构层树脂
拉伸强度(MPa)	≥60.0	≥60.0
拉伸模量(GPa)	≥3.0	≥3.0
断裂延伸率(%)	≥3.0	≥2.5
热变形温度(°C,1.82 MPa)	≥100	
耐碱性(10%NaOH,100°C)	≥100h无异状	

2、玻璃钢的阻燃性能应符合下列要求:

- 1) 当反应型阻燃环氧乙烯基酯树脂含量为 $35 \pm 5\%$ (wt), 添加(0-3)%阻燃协同剂(Sb_2O_3)时, 玻璃钢极限氧指数(LOI)应不小于32;
- 2) 火焰传播速率应不大于45

表3.2中可适用于有关标准中的FUCHEM892树脂的阻燃性能:

表3.2 FUCHEM 892树脂的阻燃特性

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

注: 添加3%三氧化二锑以获得的更好的阻燃效果

同时针对烟气温度的差异应选择不同耐温等级的化学阻燃乙烯基树脂, 如烟气设计温度超过 125°C , 宜采用高温型阻燃乙烯基树脂 (如FUCHEM892N), 表3.3中列出了几个经验证过的几种树脂的热变形温度 (HDT)。

表3.3 几种反应型阻燃乙烯基树脂的热变形温度

	FUCHEM 892A	FUCHEM 892N	Deranke 510C	Derakane 515
HDT $^\circ\text{C}$	100-105	130-135	100-105	120-130

但是有关标准中也同时规定了, 如一些制造厂家和公司有可靠经验和安全措施保证时, 玻璃钢烟囱的基体材料可选用其他类型的树脂, 如耐高温型乙烯基树脂, 而目前国内确实有一些成功的应用实例, 如FUCHEM 898树脂就在一些烧结机脱硫烟囱中成功的应用。

5、全玻璃钢形式结构及安装

全玻璃钢的烟道和烟囱可以采用缠绕工艺进行制造。一般有以下几种结构形式:

- 1) 自立式玻璃钢烟囱: 高度不宜超过30m, 且其高径比 (H/D) 不宜大于10;
- 2) 拉索式玻璃钢烟囱: 高度不宜超过45m, 且其高径比 (H/D) 不宜大于20;
- 3) 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——玻璃钢烟囱横向支承间距(m); D——玻璃钢烟囱直径(m)。

目前常见的主要塔架式和套筒式等形式, 下面就这几种形式的一些制造和安装细节进行说明。

5.1拉索式

拉索式玻璃钢烟囱顾名思义是采用拉索进行水平支撑, 经济性较好, 目前在一些小型烟囱中应用较多, 如一些烧结机装置中的吸收塔与烟囱一体装置中等。在采用拉索式玻璃钢烟囱时, 拉索设置应满足以下规定:

- 1) 当烟囱高度与直径之比小于15时, 可设1层拉索, 拉索位置距烟囱顶部小于 $h/3$ 处。
- 2) 烟囱高度与直径之比大于15时, 可设2层拉索: 上层拉索系结位置, 宜距烟囱顶部小于 $h/3$ 处; 下层拉索宜设在上层拉索位置至烟囱底的 $1/2$ 高度处。
- 3) 拉索一般为3根, 平面夹角为 120° , 拉索与烟囱轴向夹角不小于 25°

5.2塔架式

以支架为承重结构，支承一个或一个以上的排气筒，是化工排气筒常见的型式，塔架式排气筒可采用钢或钢筋混凝土的支架，筒体高出支架。排气筒支承在钢支架上支架上设有多层操作平台，可以上人。这种形式的排气筒在国内已经有二十多年的使用经验，主要的优点是检查和维修。筒体原来也有采用硬聚氯乙烯板制作，但聚氯乙烯适用于温度低于90℃，为考虑温度变形，需要分段固定在支承结构上，为了考虑温度引起的伸缩，硬聚氯乙烯的段与段之间应设有膨胀节，同时聚氯乙烯塑料易受紫外线作用后很快老化。但玻璃钢排气管可以采用各类树脂和玻璃布缠绕成型，一般使用温度可以到80℃以上，有的可高达200℃（如高交联环氧乙烯基酯树脂）。玻璃钢的线膨胀系数比聚氯乙烯塑料小得多，因此100米以内高度，一般可不设膨胀节。玻璃钢整体性好，力学强度和耐热性能比聚氯乙烯塑料好，防腐性能好，防腐范围宽。近二十年来在硝酸、硫酸、过磷酸钙、合成纤维等生产中都有良好的应用。

5.3套筒式

套筒式结构人称筒中筒结构，是用钢筋混凝土或砖砌体为支承结构，支承一个或一个以上的排气筒。这种形式在化工、冶金部门采用过，国内外大机组湿法脱硫电厂绝大多数采用。套筒式排气筒的支承结构内设操作平台，可在内外筒之间检修。该结构有以下优点：

- 1) 其内胆（排烟筒）由整体缠绕玻璃钢制作，整体性好，能有效地防止介质从接缝处的腐蚀渗透，避免一些防腐的薄弱环节引起的防腐失效，也可避免受风力等的作用和影响。
- 2) 玻璃钢结构的内胆和外筒是相对独立的不同材质的筒体，能有效的避免由于介质环境的温差引起不同材质的收缩性不一致，而引起的内应力破坏。
- 3) 由于玻璃钢结构轻质高强，起吊安装方便。施工周期短，费用少。

6、全玻璃钢形式的应用注意细节

虽然全玻璃钢形式是目前应用较多也较成功的一种防腐蚀烟囱形式，但在实际应用中应该注意以下几点：

- 1) 由于玻璃钢材料为各向异性，容易产生应力集中，因此下部烟道接口建议设计成圆形，以尽量减小对玻璃钢筒体的破坏，同时玻璃钢烟囱的连接可采用承插粘接或平端对接等方式。推荐采用平端对接，对接处筒体的内外面的粘贴连接面的宽度和厚度应据求计算确定，但全厚度时的宽度应不小于400mm。当筒体直径小于4米时，也可采用承插连接，承插深度应不小于100mm，内外部接缝处糊制宽度应不小于400mm。接缝处采用玻璃纤维短切原丝毡和无捻粗纱布交替糊制，第一层和最后一层应是玻璃纤维短切原丝毡。
- 2) 如要采用膨胀节的，烟囱膨胀节宜采用玻璃钢法兰形式连接，连接节点应严密，连接材料的防腐性和耐温性能应符合烟气工艺要求。另外加强肋的设置间距可参考ASTM D5364中的规定，玻璃钢加强肋间距应不超过烟囱直径的1.5倍，同时不大于8m。
- 3) 防腐树脂的选择：上文中也提到几种防腐树脂，在实际应用中要根据具体腐蚀性介质及温度、是否含水等情况作一正确的选择，如HET酸树脂就比较适合于含氯化学介质的烟气，如盐酸蒸汽等；同时，树脂的力学性能包括高温下的力学性能也要充分考虑，因为FRP形式的烟道在高空下会受气流等形式的影响，在设计上就要求有延伸率较高、韧性更好的耐用防腐树脂，同时FRP在高温下的力学性能会有一定程度的下降，在设计中要充分考虑到这一点。
- 4) 结构树脂的选择：在烟囱的防腐设计中，若采用全FRP形式，结构树脂的选择对于防腐效果的好坏起了重要的作用，在国外一般全部采用同一种类型的树脂进行整体缠绕，但在国内目前考虑到成本等方面的因素，FRP的外侧会采用常规的通用树脂（如191、196、199等），但在较低温度下，如低于80℃，通用的

树脂还可以适用，但较高的使用温度情况下，通用树脂的就不适用了，因为通用树脂在较高的温度下的力学强度损失较大，就会增加由于结构树脂的力学损耗造成的烟囱的力学破坏，最后导致防腐蚀失效，所以我们建议在较100℃以上的使用温度情况下，建议用乙烯基础酯树脂或双酚A树脂等进行制作结构层，或进行整体FRP制作。

- 5) 增强材料的选择：在防腐蚀层制作时，要充分考虑增强材料选择的重要性，一般情况下，玻纤是一种经济高性能的选择，但在如含氟、强碱等情况下，就不适合选用玻纤了，碳纤维或一些有机纤维是较好的选择。
- 6) 玻璃钢烟囱在制造过程中，一定要注意不能让玻璃钢材料受到破损和破坏，从缠绕的设备能力和安装能力等方面综合考虑可采用分段制造，并尽量增加每节筒体长度，在制造过程中不要损坏筒芯表面，因为防腐蚀内层是直接接触烟气介质的，具有高的树脂含量和很好的抗渗透性能，如果存在气泡等制造中的缺陷，会直接影响产品的防腐蚀性能，应及时修补。
- 7) 在装卸、存放和安装玻璃钢烟囱期间，施加在玻璃钢上的载荷及由此而产生的应力，需考虑加到设计中去，刚性类吊索材料(如钢丝绳)容易损坏筒体表面,以采用尼龙等柔性类吊索为好。玻璃钢材质具有高强度低模量的特性，垂直存放和移动主要是要保持筒体不变形。对于直径超过3m的分段玻璃钢烟囱宜垂直位置存放和移动。当分段的玻璃钢烟囱进行水平和垂直位置的相互变换时，应符合底部边缘点的载荷设计，并且防腐蚀层表面不得产生裂纹。每段玻璃钢烟囱上的对称吊环，应满足安装期间所施加的各种载荷。

7、结束语

总之，对于化学工业，电力、冶金、废气处理等生产过程中烟气处理所涉及的烟囱装置的制造和防腐结构的处理必须根据其介质环境进行合理的选材以及结构设计。随着国家对于环保严格控制 and 有关新规范的实施，各行业（尤其是电力行业）将对玻璃钢烟囱的优势会不断深入了解，这将对树脂行业和玻璃钢行业带来新的发展机遇。

摘要: 本文详细阐述了废弃物焚烧装置中的骤冷塔、洗涤器、烟囱等部位的腐蚀原理和相应防腐材料技术,并对多年的实际防腐应用经验进行了系统的总结,这就为废弃物焚烧装置中的防腐提供可靠的处理方案,包括树脂的选择和设备的结构形式。

关键词: 废弃物; 乙烯基树脂; 防腐; 骤冷塔; 洗涤器; 烟囱

1、前言

改革开放以来,随着国民经济的高速发展、人口的不断增多以及人民生活水平的日益提高,各种废弃物的产生量也日渐增多,废弃物对环境的污染已经成为日益严重的问题之一。如何经济、有效地进行废弃物处理已成为城市发展中一个不容忽视的问题,焚烧法是目前国内外最通用的废弃物处理方法,是将废弃物置于高温炉中,使其中可燃成分充分燃烧后,烟气经过达标处理后再通过烟囱排放的一种方法。因垃圾的成分复杂且含有大量的腐蚀性物质,一般的处理方法是采用湿法脱除有害气体,烟气中含有粉尘,二氧化硫、氟化氢、氯化氢、氮氧化物、水蒸气、亚硫酸和硫酸等复杂的组分,并且酸碱交替,干湿交替,腐蚀与磨损并存,脱硫设备必须承受多种多样的物理、化学、温度和机械负荷,特别是其中新生的亚硫酸、硫酸、氢氟酸和盐酸是导致设备腐蚀的主体。在此过程中有三个部位最容易受到腐蚀: 1. 骤冷塔 2. 洗涤器 3. 烟囱。

作为一个提供高性能特种防腐树脂的厂家,上海富晨化工有限公司多年来与该行业中的许多厂家建交了良好的合作机制,积极在行业中推广高性能耐腐蚀非金属材料,使困扰一些厂家多年的腐蚀问题得以解决,确保了装置的长周期运转,因此,本文结合多年的成功应用经验和部分典型案例,对一些高性能耐腐蚀树脂及其相关产品在废弃物焚烧装置中的应用加以总结。

2、焚烧装置中主要部位的防腐

2.1 骤冷塔

2.1.1 骤冷塔的工作环境

从废弃物焚烧中产生的气体在排放前必须予以净化,此净化过程通常先将热气体导入骤冷塔,在这里用水喷洒使热气体的温度迅速下降。烟气进口温度一般在220℃左右,最高时达到300℃左右。烟气从骤冷塔出来时温度下降到40~70℃,进入洗涤器进行冲洗操作。

在此过程中,烟气的温度降幅较大,骤冷塔承受了很大的热冲击,而烟气中含有的大量酸性腐蚀性物质,在温度降低后形成酸雾则具有极强的腐蚀性,所以对制造骤冷塔的材料就有较高的要求:耐腐蚀、耐热、耐热冲击。过去一般采用整体不锈钢或碳钢内衬防腐材料衬里的结构,但即使用不锈钢如耐热镍合金(镍含量大于50%)来制作,也不能使用很长时间,国外做过此类实验,用耐热镍合金做的骤冷塔在使用6000h后5mm厚的镍合金板已被腐蚀到只剩2mm。橡胶衬里的防腐特性虽然不错,但是承受不了这么高的热冲击,包括在FGD系统中 and 垃圾处理系统中,橡胶衬里的一般推荐使用温度均不能超过100℃。衬砖曾经是一种传统的材料,但是要求衬里不能有砖脱落,因此实际使用时很难找到一种能把砖和容器很好黏结起来的胶泥,另外衬砖工程造价相对来说也贵。所以过去碰到此类问题时,一般厂家会选用钛合金来做,使用效果虽好,但价格过于昂贵。随着有机类新材料的不断推出,人们越来越希望能有一种新材料以较低的价格在此领域来取代钛合金,满足人们的使用要求。上海富晨公司作为专业的高性能防腐树脂的生产厂家,一直致力于此类材料的开发,经过几年的努力,成功推出了一种新材料:高交联密度的环氧乙烯基树脂FUCHEM898,此树脂是采用高环氧值、多官能的酚醛环氧树脂与甲基丙烯酸反应而成,有很好的耐热性能($T_g=190^{\circ}\text{C}$, $\text{HDT}=155^{\circ}\text{C}$),此产品的热变形温度(HDT)高出标准的酚醛环氧乙烯基酯树脂(如890树脂等)20~30℃,实际使用时长期温度可达到230℃,瞬

间可承受的气相高温可达到300℃，可使其复合材料经得住骤冷塔中的热冲击，我们曾经用标准的酚醛环氧树脂基做过对比试验，在试验过程中发现标准型的酚醛环氧树脂基树脂耐热性能还不能很好的达到要求。该高交联类型树脂的特殊化学结构赋予了该树脂独特的理化特性，我们对此树脂的耐高温性能做了测试，从表中的数据可以得出：其玻璃钢在高温条件下仍具有高的强度保留率，结果见下表：

表2.1 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%

注：表中的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%。

采用此树脂制作的整体玻璃钢骤冷塔，造价只有钛合金的1/3左右，可以很好的满足使用条件，正得到越来越广泛的应用。在一海滨城市的垃圾焚烧厂中，整体玻璃钢制作的骤冷塔已经使用将近三年，使用情况良好。

2.1.2 整体玻璃钢骤冷塔的特点

玻璃钢是发展较早、应用广泛的一种复合材料，具有十分显著的性能特点，与金属材料或其他无机材料相比，它具有重量轻、比强度高、电绝缘、耐瞬时超高温等特点，是一种兼具功能和结构特性的新型材料，玻璃钢骤冷塔较其他材料制成的骤冷塔更适用。因为其相对具有以下优点：

- 玻璃钢能提供更宽范围的耐腐蚀性能；
- 由于玻璃钢传热慢，保温性好，在需要保温的场合，玻璃钢设备可以不需要隔热层；
- 玻璃钢的材料成本相对要低；
- 使用寿命更长；
- 玻璃钢比重小，使得其更易运输，也意味着支撑用的钢材更少。所以其综合安装费用更低。

2.1.3 整体玻璃钢骤冷塔的铺层设计

为了使玻璃钢设备达到最好的抗高温和耐热冲击性能，玻璃钢的铺层设计显得尤为重要，特别对于骤冷塔，所以骤冷塔的玻璃钢铺层设计应该考虑以下因素：一、气体的热容量低；二、玻璃钢是导热系数比较低，意味着即使气体本身温度较高，它也不能传导足够的热量到玻璃钢层板，使其整个玻璃钢层板不能平均地达到与此气体相同的温度，从而造成因层间热膨胀不同而产生层间应力的集中。其次这些气体通过急冷部位时的流体形式实质上通常是湍流的，此湍流可引起塔壁的某些局部区域加热到比其他地方更高的温度，此温差将导致热膨胀的不同，从而在层板壁中引起应力的集中。为了克服或释放其中的应力，必须改善层板的导热性，所以在设计中我们推荐把导热性能良好的增强材料（如碳纤维和石墨粉）复合到玻璃钢层板中。

在骤冷塔的制作过程中，内衬层的制作显得尤为重要，是影响玻璃钢整体性能的关键，而其它部位的制作则是与其它玻璃钢设备的制作工艺没有差异。在内衬层制作时，应先用薄的碳纤维布做内表面增强层，其功能是要利用碳纤维布的良好导热性确保把气相温度比较均匀地传播到容器表面，从而消除层板壁上的应力，由于碳纤维的制作成本较高，接下来我们可以用短切毡制作次内衬层，树脂中应加入15-20%的石墨填料，目的也是消除层间的应力。为检验此热屏蔽的效果，我们将层板加热到220度，然后用室温的水管喷射，发现不含碳纤维和石墨的玻璃钢层板发生分层，而含有碳纤维和石墨层交复结构的FRP则未出现分层。内衬层的厚度则由进入塔器的气体的特性决定，一般是在3-5mm之间，制作时应严格控制纤维的含量以获得均匀的层板。

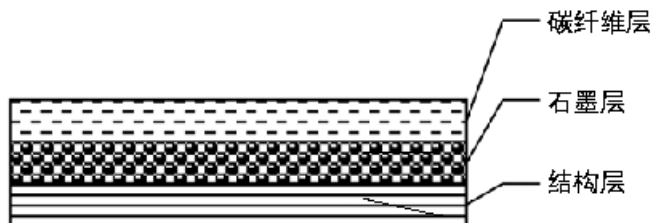


图2.1 内衬层剖面图

2.2 洗涤器

2.2.1 洗涤器的工作环境

洗涤器是湿法烟气脱除有害气体成分的关键设备，洗涤系统内部环境十分复杂，固体、液体和气体互相夹杂，临界温度起伏波动，化学反应交错进行，在废弃物的有腐蚀性介质含量，湿度，pH，露点温度，风速和沉积腐蚀等因素的影响下，尤其是反应产物乳液对设备腐蚀性很大，特别是高浓度的液态氯化物的存在可使低pH值乳液的腐蚀性大大增强，从而导致系统各部件受到严重腐蚀。由于洗涤器的工作原理是向烟气喷射碱液，对洗涤器的内壁冲刷很严重，另外由于水蒸气的渗透作用，对防腐材料的抗渗性要求又提出了更高的要求，以前除金属钛材外，大部分金属材料和非金属材料在这种环境下的使用寿命都达不到一年。研究选择合适的耐腐蚀材质是各国长期努力的目标，而乙烯基酯树脂鳞片胶泥（vinyl ester glass flake mortar）的出现则引起国内外用户的广泛注意，如上海富晨化工有限公司引进和发展的VEGF高度耐蚀鳞片胶泥，由于其造价低、耐高温、耐腐蚀的特点，在国内的众多项目中得到了广泛的应用，当前碳钢内衬VEGF鳞片胶泥这一结构已成为首选的洗涤器及FGD设备中的防腐结构。在苏北一垃圾焚烧发电厂，碳钢内衬VEGF鳞片胶泥的洗涤器虽然环境腐蚀大，工作温度高，但使用情况良好。我们首先对VEGF鳞片胶泥的特点做一个简单的介绍。

2.2.2 VEGF鳞片胶泥的特点介绍

VEGF鳞片胶泥就是以环氧乙烯基树脂为主要成膜物质，加入玻璃鳞片及其它辅材配置而成的一种新材料，此材料具有良好的抗渗透性、耐磨性、耐热冲击性能和很好的工艺性，具体原因分析如下：

- 1) VEGF鳞片胶泥具有较强的抗渗透性，这个特性是与它的物料组成有关，玻璃鳞片在树脂连续相中呈平行重叠排列，从而形成致密的防渗透层结构。如图2.1所示，腐蚀介质在固化后的胶泥中的渗透必须经过无数条曲折的途径，因此在一定厚度的耐腐蚀层中，腐蚀渗透的距离得到了延长，客观上相当于有效地增加了防腐涂层的厚度。同时，在无玻璃鳞片增强情况下，树脂基体连续相中会存在大量的所谓的“缺陷”，如微孔、气泡、微缝等，这些缺陷的存在会加速或加快腐蚀介质的渗透速度，因为一旦介质渗透到这些缺陷中，渗透速度在提高的同时，接触具有腐蚀性的介质的基体连续相的面积也随之会加大，从而更加快了物理渗透和化学腐蚀的速度，而在VEGF玻璃鳞片胶泥中，由于平行排列的玻璃鳞片能够有效的分割基体树脂连续相中的这些“缺陷”，从而能够有效的抑制腐蚀介质的渗透速度。

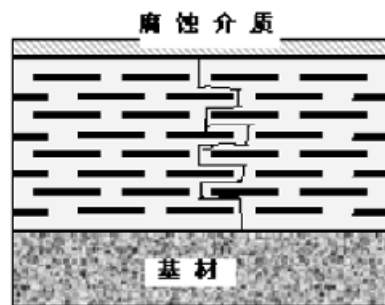


图2.2 VEGF鳞片胶泥防腐示意图

- 2) VEGF鳞片胶泥的耐磨性好是因为VEGF鳞片胶泥在固化后的硬度较高，比普通醇酸漆高2-3倍，如VEGF鳞片胶泥的耐磨性为120mg（CS-17W-500 g情况下），而受外机械损伤时，VEGF鳞片胶泥的破坏是局部的，其扩散趋势小，易于修复。
- 3) VEGF鳞片涂料耐热冲击是因为涂层中含有许多玻璃鳞片，因此消除了涂层与钢铁之间的线膨胀系数的

差别，VEGF鳞片胶泥涂层的线膨胀为 $11.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，钢铁的线膨胀系数为 $12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，两者之间比较相近，使VEGF鳞片胶泥适合于温度交变的重腐蚀环境。我们进行了耐热冲击性能试验，把涂有VEGF鳞片胶泥的钢板交变放置在 100°C 和 0°C 冰水里各1小时，经100次交变试验后未发现有任何异常现象。

- 4) 目前国内外大部分厂家生产的高温鳞片胶泥都是使用标准的酚醛环氧乙烯基树脂（如890）为主要成膜物，使用温度一般不能超过 180°C 等，而实际使用过程中，设备的工作温度往往会超过 180°C 。比如我司设计施工的盐城垃圾焚烧发电厂项目的长期使用温度为 195°C ，如果采用标准的酚醛环氧乙烯基树脂会因为耐温达不到要求而造成树脂分子链不断断裂，强度迅速降低，在很小的外力作用下就会发生脱落而造成防腐失效，而使用高交联的898制作的胶泥时就可以达到很好的使用效果。

2.3 烟囱

洗涤后的烟气，通过烟囱直接排放。烟气虽然经过处理，但排放时仍含有部分腐蚀性介质，由于洗涤后的烟气温度较低，在低于酸的露点温度时，容易形成由硫酸，盐酸，HF组成的混合冷凝酸，对烟囱内壁造成严重的腐蚀。这种酸性混合凝液具有极强的腐蚀性，即使是合金钢也要被腐蚀，如何解决烟囱内壁的腐蚀问题，以维持装置长时间的连续运行，在过去很长一段时期内都是令众多厂家无法解决的一个难题。随着高交联型的环氧乙烯基树脂FUCHEM898及以其为主要成膜物质的VEGF鳞片胶泥的推出，这些问题已得到了很好的解决。

2.3.1 烟囱的制法

在电厂及焚烧装置中的烟囱除了常规不锈钢等材料制作方法外，我们比较推荐其它两种制作方法：碳钢内衬VEGF鳞片胶泥和整体玻璃钢制作，上述两种具体制法和我们在前面已经介绍过的基本相同。在这些装置中，若采用不锈钢烟囱的制作方法虽然较为相对简单，但是其防腐的效果也不是特别的理想，尤其国内的一些焚烧装置的运行不稳定，一些装置时开时停，更容易造成酸露点的出现，同时废弃物中含有部分的含氯物质，烟气中的氯含量不稳定，导致不锈钢的耐腐蚀性能大为下降。

VEGF材料衬里的制法与洗涤器的制法基本相同，适用于较大的烟囱。施工过程中需要注意的是鳞片胶泥要包覆烟囱顶部的边缘，因为烟囱的顶部有一定的正压的存在，使得这部分的腐蚀较严重，成为烟囱较为薄弱的环节，若鳞片胶泥包覆烟囱顶部，将不存在这种腐蚀危险。另外由于迎风面（筒体0-10m）要抵挡大量粉尘的磨损和可能出现的温差变化，因此要进行FRP和耐磨特别加强处理。

整体玻璃钢烟囱则是一个应用更为广泛的形式，因为其具有以下特点：

- 1) 整体缠绕的玻璃钢（FRP）内侧极为光滑，表面粗糙率可低至0.008，其水流摩擦阻损失系数 f 为0.000915，较钢管（ $f=0.00179$ ）能显著减少沿程的流体压力损失，提高输送能力20%以上。
- 2) 玻璃钢的导热系数只有钢材的0.5%，在一定范围内可以取消隔热和保温层。
- 3) 在烟囱的实际运行中，温度若低于 80°C ，烟气的腐蚀性是较重的，因为存在腐蚀性介质的“露点”问题，而在高于 100°C 的烟气腐蚀中，烟气的腐蚀性较轻；而随着现代防腐树脂的理化特性的发展，树脂玻璃钢在耐烟气的腐蚀性、高温作用上已没有任何技术障碍。
- 4) 采用整体缠绕制作的FRP烟囱的自持高度可以达到40m左右，因为其抗压强度 $\geq 80\text{Mpa}$ ，所以FRP烟囱不存在力学强度上的技术问题；
- 5) 玻璃钢的密度较小，比较方便安装和运输。

在整体玻璃钢烟囱在制作时，一般可先制成12米一段的桶体，然后再进行现场安装。由于玻璃钢的线膨胀系数较小，所以对于高度比较低的烟囱在安装时可以不设膨胀节。对于高度比较高的烟囱一般选用橡胶类的膨胀节或者是加装玻璃钢支撑块。

2.3.2 玻璃钢烟囱与其他防腐结构的经济比较

整体玻璃钢烟囱在具有同等防腐效果的前提下，还具有很大的经济优势，以下是我们以240m的烟囱做的一

个采用不同材料的烟囱的经济性比较。

表4.1 烟囱材料典型造价

结构	价格：万元	备注
钢-钛复合	2100	
钢-不锈钢复合	1500	
钢-泡沫玻璃	1750	
耐酸胶泥-耐酸砖	600	不含人工费、施工费、保温费
玻璃钢	1250	

从上表中材料价格的比较我们可以得出以下结论：

- 1) 整体玻璃钢烟囱的造价只有钢-钛复合结构的50-60%左右；
- 2) 整体玻璃钢烟囱的造价相当于碳钢+树脂鳞片涂层的造价。

2.3.3 烟囱应用：在福州一知名环保集团的垃圾焚烧装置中，通过烟囱排放的烟气温度通常在150-180℃，但当某些非正常操作时，气体温度持续15-30分钟达到230℃，该工厂原来通常使用不锈钢结构的烟囱，使用寿命不超过12个月，后来他们尝试使用全玻璃钢结构，树脂选用898树脂，使用三年来情况良好。

3、总结

在烟气处理过程中，还有一些其他部位受腐蚀也比较严重，如输送烟气的管道，现在在一些废弃物焚烧装置（包括垃圾焚烧（WI）和污泥焚烧（SI））中采用环氧树脂基树脂制作的大口径管道已经得到大量的应用。总之在废弃物的焚烧过程中，烟气处理所涉及的骤冷塔、洗涤塔、烟囱和管道等装置的制造和防腐结构的处理必须根据其介质环境进行合理的选材以及结构设计，随着高性能防腐蚀树脂的不断开发和应用，以树脂为基体材料的复合材料将以各种形式用于这些烟气处理设备的制造中。下图3-1是废弃物处理流程的一个典型图释。

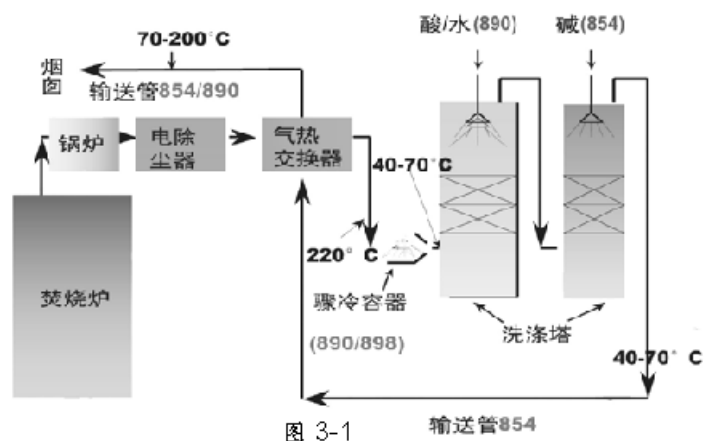


图 3-1 输送管854

4、展望

随着国家对环保的日益重视，我国已制定了一系列环保法规、标准、规范废弃物处理产业。废弃物处理产业应积极开拓多种融资渠道，解决资金短缺问题；运用现代先进的、多元化的经营方式与经营手段，提高自身生存能力和盈利能力，在创造社会效益、环境效益的同时产生巨大的经济效益，缩短投资回报周期、提高投资回报率。使废弃物处理产业向健康的可持续发展的方向发展。我司也会加大研发速度，以满足垃圾焚烧装置（WI）和污泥焚烧装置（SI）的更多防腐蚀方面的需要。

摘要：本文就乙烯基树脂玻璃鳞片涂料（胶泥）的性能特点作了简单的介绍，同时并对VEGF在一些具有代表性的行业中的应用作了一简介。

关键词：乙烯基树脂 防腐蚀 鳞片涂料 VEGF

1、前言

能在严酷腐蚀环境下应用并具长效使用寿命的涂料称为重防腐涂料，在化工大气和海洋环境是重防腐涂料一般可使用10-15年以上；在酸、碱、盐和溶剂介质并在一定温度的腐蚀条件下，一般应能使用5年以上。

重防腐涂料的应用涉及现代工业各个领域，如新兴的海洋工程——海上设施、海岸及海湾构造物及海上石油钻井平台等；现代化的交通运输——桥梁、船舶、集装箱、火车和汽车等；重要的能源工业——油管、油罐、输变电设备、电力脱硫设置等；大型的工矿企业——化工、钢铁、石油化工厂的管道、贮槽、设备及大型矿山冶炼设备等。

据了解，我国工业涂料的年需求量在170万吨左右，其中最具开发前景的有五类涂料，鳞片涂料、导电涂料、重防腐涂料、粉末涂料、富锌涂料、含氟涂料是涂料产业发展方向。同时结合重防腐涂料的发展趋势，包括材料技术的发展应用和工艺特性的应用，乙烯基酯树脂玻璃鳞片涂料（vinyl ester glass flake coating, 简称：VEGF）是其中的一个重要新产品，本文就此重点介绍一下这类高性能涂料的特性及应用。

2、乙烯基树脂鳞片涂料概述

2.1 目前，作为重防腐涂料用的树脂基材主要有：

- a) 环氧树脂：环氧树脂是目前应用数量最多、范围最广的重防腐涂料用树脂，但局限有两点：一是环氧树脂耐候性较差，易粉化，不易加工成化工大气用重防腐涂料面漆；二是环氧树脂在较高温度下；
- b) 聚氨酯树脂：但由于聚氨酯涂料里含有少量游离的异氰酸酯基（-NCO），它与大气中的潮气和水分反应并对人体健康有所影响，因此在贮存、施工性能上和环境保护方面有待于进一步完善；
- c) 含氯的乙烯类涂料，这类涂料品种较多，其性能和应用中存在的以下主要特点为：
 - 1) 多为热塑性树脂溶解在混合溶剂中配制成的单组分挥发性涂料，一般难以形成高固体分厚膜性涂料。
 - 2) 但由于涂膜较薄，抗渗透性较差，很少用于设备内部化学介质防腐领域，主要用在化工大气防腐领域，部分可用于水和海水中。
 - 3) 耐温性和耐溶剂性较差

所以，在一些承受较高温度、较强腐蚀介质用的重防腐涂料中，乙烯基酯树脂鳞片涂料则能很好的体现其应用价值。

乙烯基树脂鳞片涂料由是乙烯基酯树脂为主要成膜物，并辅以鳞片、耐腐蚀填料、颜料、专用助剂以及引发剂、促进剂等组成，乙烯基酯树脂以环氧树脂为母体，两端含有乙烯基活性点，它不仅保留了环氧树脂涂优良的机械性能、电性能、粘结性，还具有不饱和聚酯树脂固化快，施工性能好的特点。既弥补了环氧树脂涂料难以低温施工的缺点，且耐温性和耐化学品性能优于环氧树脂。

乙烯基酯树脂自六十年代末问世至今已有三十余年的历史，由于乙烯基酯树脂具有优良的耐蚀性和施工工艺性，八十年代起乙烯基酯树脂已成为国外新一代耐腐蚀树脂的代表而广泛应用于石油、化工、造纸、冶金、热电、医药、食品、交通、环保、建筑等行业。在防腐领域包括在VEGF涂料中采用的通用乙烯基酯树脂，主要应用以下两种类型的乙烯基酯树脂：

- a) 双酚A环氧乙烯基酯树脂

它能提供优良的全面的耐适度的酸和强碱等化学介质；它们能更好的应用在强碱性氧化物，如次氯酸钠、腐蚀剂/氯溶液；强碱腐蚀环境如石灰石浆液储罐和管道。双酚A环氧乙烯基酯树脂在适当的化学介质环境中能安全有效承受高温105℃，在干热环境或轻微的化学介质或含水的介质中能耐稍更高的温度。双酚A环氧乙烯基酯树脂限制在有机酸、溶剂、强氧化性酸和温度高于105℃的化学环境中应用，以此类乙烯基树脂为原料的VEGF涂料，称为中温型乙烯基鳞片涂料（VEGF-2）。

b) 酚醛环氧乙烯基酯树脂

它能提供杰出的耐强氧化性酸、有机酸、溶剂和酸/漂白剂溶液如二氧化氯等。酚醛环氧乙烯基酯树脂在高温酸环境中展现更加杰出的性能。如那些安装FGD排烟气系统；根据这些树脂性能适当的选用衬里有能力抵挡极端温度205℃，在某些场合更高的温度。然而酚醛环氧乙烯基酯树脂在热酸和氧化性的酸中能更好的工作。它们仅限制在耐强碱溶液，尤其在提高的温度环境中。这些热的腐蚀环境使用上面讲述的双酚A环氧乙烯基酯树脂更好，以此类乙烯基树脂为原料的VEGF涂料，称为高温型乙烯基鳞片涂料（VEGF-1）。具体以上两种鳞片涂料的应用情况和耐腐蚀环境见表2.1：

表2.1 树脂浇铸体的室温典型值：

品种规格	推荐温度和使用范围
VEGF-1	气相≤200℃ 液相≤140℃
VEGF-2	气相≤130℃ 液相≤100℃

乙烯基鳞片涂料中的鳞片种类繁多，有云母氧化铁鳞片、石墨鳞片、锌鳞片和不锈钢鳞片等，这些鳞片也可与树脂等组成鳞片涂料，除了具有提高涂料抗渗性的作用外，还有其他的功能，如石墨鳞片导电、导热性好，并耐氢氟酸的腐蚀；锌鳞片与金属基层有优良的粘接性和防锈性；不锈钢鳞片比玻璃鳞片的耐碱性和耐磨性好；云母化铁鳞片价格低，可降低成本等。但从全面综合的角度考虑（如品质的均一性、与树脂的粘接力以及供应的稳定性和经济等因素），目前国内外仍以玻璃鳞片使用较多。玻璃鳞片可按片径大小分为大、中、小三种规格。片径大于1.6mm的鳞片为大规格，片径约0.95mm的为中等规格，片径小于0.3mm的为小规格鳞片。

2.2 乙烯基树脂玻璃鳞片涂料（VEGF）是其中鳞片涂料中的一种，VEGF涂料中加入经过化学处理的优质玻璃鳞片，厚度仅3-8μ，在1mm涂膜中可有上百层平行的玻璃鳞片相互交叉排列，形成了独特的屏蔽结构，大大增强了树脂的抗渗透和耐蚀性能。

VEGF鳞片涂料由此具有以下特点：1) 有超低的渗透率；2) 具有极高的粘结强度、高附着力和冲击强度；3) 耐温差（热冲击）性能良好，因为减少了涂层与钢铁间的线膨胀系数的差别；4) 一次性可达到较厚的涂层，施工方便；5) 相对于普通的环氧树脂基的鳞片胶泥，具有更高的耐腐蚀性和耐温性能。

乙烯基树脂玻璃鳞片涂料根据鳞片片径的大小直接影响涂层的抗渗性，玻璃鳞片纵横比愈大则抗渗性愈好。按其粘度可分为玻璃鳞片涂和玻璃鳞片胶泥两种，可用喷涂、刷涂或滚涂施工的一般称为涂料（薄涂层型VEGF），而粘度较大，必须采用涂抹或镘刀施工的称为胶泥（厚涂层型VEGF），但有时统称为涂料，下面就详细论述：

a) 薄涂层型VEGF：

典型应用厚度为0.5mm~1.75mm 最适用喷涂、滚涂、刷涂等方法涂刷一遍或二遍，当采用喷涂的方法时，这些材料快速和成本有效的，对于薄涂层型基体树脂和填料组合选用根据每个应用服务设备的要求，选用这些填料的好处包括可以承受一些意外的腐蚀，低渗透率，耐高温，杰出的耐磨损和腐蚀性能。

b) 厚涂层型VEGF

典型应用厚度为1.75 mm~3.75mm 通常采用镟刀刮涂两遍或更多遍。重防腐系统施工要求低渗透率，耐意外腐蚀，时常，承受一定的磨损和腐蚀。该系统选材，包括基体树脂，填料和厚涂层型衬里类型要根据每个应用服务设备的要求。厚膜镟刀应用系统包括玻璃鳞片增强、高填料填充，并且经常用织物增强来提高力学性能，耐高温性，耐渗透和耐腐蚀。虽然，采用镟刀制作厚膜型比喷涂薄膜型成本要高，但在许多苛刻化学环境中可更好地达到使用要求。

3、VEGF涂料的应用

由于VEGF鳞片涂料上述提及的各种优点，使VEGF涂料在各方面得到广泛地应用，主要包括：a) 脱硫装置设备（FGD）、排烟烟囱；b) 污水处理的设备、混凝土池和槽；c) 化学工业中的贮槽、贮罐；d) 石油化工管道内衬；e) 海洋构筑物。其中目前FGD和海洋工程中的防腐蚀是其主要的用途，表3.1中则清楚地列出了VEGF涂料对一些化学介质的耐腐蚀特性。

3.1 排烟脱硫装置中的应用

这是乙烯基酯玻璃鳞片涂料衬里应用最为成功的领域之一，表3.2中充分地显示了一些材料在FGD中的防腐蚀应用。大型的钢制湿法脱硫装置中，由于存在较强的腐蚀性气体、高温和磨擦等使用条件，若不进行防腐蚀处理，一年内就会恶化，即使是不锈钢也不能很好地达到使用要求。20多年的实践证明，在各种防腐蚀材料中，VEGF涂料是最为合适的，它有效地用于发电厂、钢铁厂、有色金属厂、化工厂和垃圾焚化等部门的烟气脱硫装置中（FGD），具体部位见表3.1。

3.1.1 烟囱、洗涤塔组件、出口联接导管

这些大多数FGD部件操作温度相对低温（低于95℃），极低PH和经常是正压是由于高速度和限制排气量。在这些冷湿和高酸性条件下的玻璃鳞片和其他类型的鳞片填料提供了加强了抗渗透性和延长使用寿命。这些鳞片填料的构成为任何腐蚀介质渗透到衬里底层创造出了一个很漫长的路径。许多填料经过表面处理提供一个强黏结力树脂和鳞片填料结合体极少的酸性溶液能到渗透到衬里层。重叠的鳞片形成的填料创造一层交叉截面层承受强烈的酸性蒸气，甚至在正压和常规流程。

3.1.2 洗涤塔进口联接导管和旁路输送管

这些部件是在在未经洗涤的、酸性的、含有微粒的，并且在相对较高的温度条件的连续作用气体的环境下进行工作的。在许多FGD系统这些部位的操作温度在135℃到190℃之间。因为这些部位的气体是没有进行洗涤处理的，高酸性，可能还含有一些飞灰，微粒物质。在这些部位填料的选择通常是表面处理过的玻璃鳞片，或者是氧化铝。合理的制定乙烯基酯衬里基于适当的树脂和填料组合能抵住极度高温210℃,同时伴有化学腐蚀、磨损腐蚀、联合形成的未洗涤的酸性气体。

3.1.3 沉淀器和袋滤室

这两个部件的使用条件和洗涤塔进口和旁路管道是非常相似的。

表3.1 VEGF鳞片衬里应用实例调查表

使用环境（介质、浓度）	温度(℃)	应用厚度(mm)	应用涂料
SO _x 排气	70	3	VEGF-2
氨，硫化氢	50	1	VEGF-2
纯水	常温	0.5	VEGF-2
废水	常温	0.5	VEGF-2
锅炉燃烧气	90	0.5	VEGF-1
海水	常温	1	VEGF-2
苛性钠48%	50	2	VEGF-2
磷酸85%	50	3	VEGF-1
硫酸铁80%	常温	0.5	VEGF-2
氯化铵1%	常温	0.5	VEGF-2
氯化钠39%氯化铝38%	30	0.5	VEGF-2
排气	50	10	VEGF-2
汽油	常温	0.5	VEGF-2
生活废水	常温	0.7	VEGF-2
石脑油	常温	1	VEGF-2
酸性水	常温	0.5	VEGF-2
稀硫酸	常温	0.5	VEGF-2
硝酸，碳酸pH ³	60	0.5	VEGF-2
亚硫酸钠	50	3	VEGF-2
液花石油气	50	3	VEGF-1
乙二醇	常温	0.5	VEGF-2
油管外侧	常温	0.5	VEGF-2
有机酸，亚硫酸pH4-11	40	0.5	VEGF-2
重油	常温	1	VEGF-2

表3.2 烟道气脱硫装置中的防腐材料指导

建筑部件	温度℃	工作负荷	VEGF-2	VEGF-1	VE	瓷砖
1、气体经过的部件						
原气管道	130-160	原气, 热		○	●	○
原气管道	180	原气, 热			●	○
热交换器	130-160	原气, 热		●	●	
热交换器	80-90	原气, 冷	○	●	○	
原气管道	80-90	原气, 冷	○	●	●	
净气管道	45-55	原气, 冷	●	○		
净气管道	55-70	原气, 冷	●	○		
热交换器	45-70	原气, 冷	●	○		
热交换器	80-110	原气, 热		●	○	
净气管道	80-110	原气, 热		○	●	
旁通管道	130-160	原气, 热	○	○	●	
烟囱	80-160	净气/原气	○	○	●	
旁通管道/烟囱	180	原气			●	
2、洗涤过程用部件						
吸收器, 原气入口	130-160	原气, 热	○		●	●
吸收器, 原气入口	180	原气, 热			●	●
吸收器, 原气入口	80-110	原气, 冷	○	●	●	
吸收器, 顶部	45-55	废汽, 水蒸汽	○	○		
吸收器, 顶部	55-70	废汽, 水蒸汽	○	○		
3、悬浮液的回收处理						
浓缩器	45-70	石膏悬浮液				
溢流槽	45-70	净水	○	○		
清除残余物的容器	45-70	洗涤液	○	○	○	
●推荐 ○选择						

备注:

	VEGF-2	VEGF-1	VE-898
最高使用温度	中温型涂料	高温型涂料	耐高温树脂
	120℃	200℃	200℃

3.2 石油贮槽和海洋工程

在石油贮槽中，各种石油中含有以海水为主体的介质是很多的，由于海水的分离而引起的腐蚀可以通过VEGF涂料有效地长期防止腐蚀。另外，位于潮水区的海上建筑总是处于干湿交替的使用环境，故腐蚀相当严重；此外，海水和盐雾的侵蚀也是严酷的，因此种海洋工程设备、海上石油天然气平台、港湾码头及船舶内外的防腐均会采用VEGF鳞片涂料，在这种环境中玻璃鳞片涂料的厚度约为1mm。这其中VEGF涂料的抗渗性则很大程度上会影响涂层的防腐效果，表3.3中列出了几个材料的抗渗性。同时，乙烯基树脂玻璃鳞片涂料（VEGF）具有更好的耐寒特性（因为乙烯基树脂在低温下会表现出更好的理化特性），这个在石油工程和海洋工程中尤其重要。

表3.3 各种材料及工艺下的渗透率测量数据

系统	渗透率 (Perm-inch)
VEGF慢涂	0.0002
VEGF喷涂	0.0005
乙烯基酯云母鳞片	0.0009
聚酯玻璃鳞片喷涂	0.0016
环氧或聚酯手糊玻璃钢	0.0078
2道环氧鳞片涂料喷涂	0.00157

3.3 污水设施

VEGF涂料可用于各行业中的污水处理设施、废水池、游泳池和海水养殖等的防腐，尤其是大型或大面积的砼基污（废）水池的防腐施工，VEGF涂料的蚀特性和工艺特性可以较好的发挥，目前，国内较多的情况下会采用整体玻璃钢（FRP）的形式，但是整体FRP的收缩性等固有缺点，会最终容易导致脱层等现象的发生。其中上文提及的抗渗透率对于这些具体应用中，也具有重要的指导作用，无论是砼基础和或是钢结构基础的，VEGF涂料较好的抗渗透率则保证了基础不易受化学介质及水的作用而腐蚀失效。

3.4 化工各类装置

化学药品的贮存和各种贮槽容器、化学反应、混合、分离各过程的塔器、管道等设备均可以较好采用VEGF鳞片涂料达到衬里防腐。尤其在氯碱工业中，国内自80年后期就开始采用VEGF鳞片涂料达到良好的防腐效果，包括碳化塔、盐酸提浓罐、中和槽、集合槽、过滤器及砂滤器等。

3.5 其它用途

基于VEGF涂料各方面的独特应用技术特点，VEGF在其它许多防腐方面得到大量的应用，比如市政工程、船舶工程等各方面的防腐，同时，也可以兼顾整体玻璃钢的优势，与整体FRP复合提高玻璃钢的防渗透性和耐磨性，在输送一些复合的化学介质（如含盐酸等）或含粉尘的介质等。

摘要：本文根据我国钢铁行业烧结烟气的特点，通过对防腐蚀衬里技术分析和衬里结构优化，提出了适合烧结烟气脱硫防腐蚀的初步设计方案，为钢铁行业烧结烟气脱硫装置的腐蚀防护提供了一条有效途径。

关键词：烧结机烟气；脱硫防腐蚀；鳞片衬里；衬里结构设计

一、引言

我国钢铁行业烧结烟气脱硫是继电力行业燃煤机组烟气脱硫之后SO₂排放的控制重点。目前国内烧结烟气采用脱硫工艺有石灰石-石膏法、氨-硫酸法、双碱法等多达十几种，其中石灰石-石膏法、氨法、双碱法属于湿法烟气脱硫工艺。湿法烟气脱硫环保技术因其脱硫率高、介质适用面宽、工艺技术成熟、稳定运转周期长、负荷变动影响小、烟气处理能力大等特点，被广泛地成功应用于电力行业燃煤机组烟气脱硫，并延伸到烧结机烟气脱硫领域，成为钢铁行业主导脱硫工艺技术。但是湿法脱硫对防腐蚀要求高，因此多年来电力行业针对脱硫装置的腐蚀防护积累了大量可靠的经验。

钢铁行业烧结烟气与电力行业燃煤机组烟气相比有其特殊性，具有成分复杂、烟气量大、温度变化大（一般为80℃到180℃）、含尘量高以及含其他腐蚀性气体（HF、HCL）等特点。因而在防腐蚀材料选择和防腐蚀方案的设计上不能简单生搬硬套燃煤机组烟气脱硫防腐蚀经验。只能在工艺相似的情况下，电力行业的脱硫防腐蚀经验做为重要的参考依据，更多的还是应该结合烧结烟气的特点，设计出有针对性的科学合理的防腐蚀方案，确保烧结机烟气脱硫装置的长效可靠运行。

二、防腐蚀衬里技术选择

1. 烧结烟气脱硫装置防腐蚀衬里技术分析

鳞片衬里技术及冷衬橡胶衬里技术是国内火电厂烟气脱硫装置两大主流防腐蚀衬里技术，在钢铁行业烧结烟气脱硫防腐蚀衬里中同样存在这两大防腐蚀衬里技术的对比选择。

(1) 抗热应力破坏性

热应力破坏对鳞片衬里而言是由于衬层材料与钢基体线膨胀系数不同引起的大分子间的力学能破坏，但对橡胶而言则是由于作用于橡胶大分子的热能为大分子吸收转化成化学能引起的大分子本体的深度交联（表现为胶板热老化变硬脆化）及大分子本体的断链降阶（表现为胶板表面龟裂），二者间具有本质区别。有资料证明，环境温度超过80℃时，丁基橡胶在一定的使用时间后具有明显的硬化龟裂现象。钢铁行业烧结烟气的脱硫装置中，在某些非正常情况下，其中的某些阶段温度极端可以达到200-250℃。我们进行了耐热冲击性能试验，即把涂有VEGF胶泥的钢板交变放置在100℃沸水和0℃的冰水各1小时，经100次交变试验后未能有异常现象出现。

(2) 抗介质渗透性试验

从试验结果看（见图1）图中：1-丁基橡胶，溶胀后增重；2-FUCHEM-4高温胶泥衬里类型，基本无异常；3-镍基合金、腐蚀后失重；4-钛、腐蚀后失重；5-不锈钢、腐蚀后失重。试验条件30% H₂SO₄、80℃）：丁基橡胶的增重远大于鳞片衬里，这说明丁基橡胶对介质的吸收能力远大于鳞片衬里，也就是说介质在丁基橡胶中的渗透能力远大于鳞片衬里。

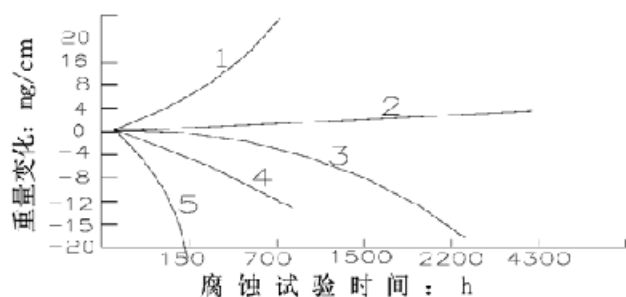


图1 鳞片涂料与耐蚀金属和橡胶的耐蚀性能比较

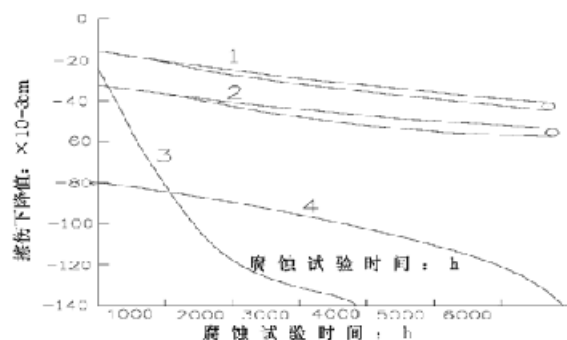


图2 鳞片涂料与橡胶的耐磨性比较

(3) 耐磨性

试验证明：在无腐蚀环境条件下，鳞片衬里的耐磨性优于丁基橡胶及天然橡胶，略差于氯丁橡胶。然而在经腐蚀介质浸泡后橡胶的耐磨性急剧下降，而鳞片衬里的耐磨性却几乎无变化（图2，图中1-FUCHEM-2中温耐磨类型衬里；2-FUCHEM-3中温玻璃钢复合类型；3-氯丁橡胶；4-丁基橡胶。试验条件5% H_2SO_4 、80℃）。

(4) 鳞片及冷衬橡胶衬里的综合性能比较(见表1)。

表1 鳞片衬里和冷衬橡胶性能优劣比较表

序号	对比指标	鳞片衬里	冷衬橡胶
1	抗介质渗透性	很好	好
2	界面粘接强度	好	良
3	抗应力腐蚀	好(热应力环境需补强)	好(>80℃环境不可用)
4	抗热老化	好	差
5	耐温性	好(最高可达200℃)	低温(≤80℃):好、高温:差
6	抗扩散性底蚀	好	差
7	本体强度	好	好
8	衬层修补性	好	差
9	施工性	好	差
10	施工成本	适中	较高
11	质检性	好	良
12	对环境要求	较高	高
13	施工周期	短	长
14	对基体要求	适中	较高
15	质量控制要点	针孔,厚度(可查)	胶缝,粘贴界面(不可查)
16	耐磨性	好	低温(≤60℃):好 高温:差

橡胶与鳞片衬里之间的许多性能间的比较，如：耐温性、施工性、修补性、耐热老化性、本体强度、抗扩散性底蚀能力、施工周期性等性能鳞片优于橡胶大家都有共识。不过在抗介质渗透性、抗热应力能力及耐磨性

方面许多人都认为橡胶的优于鳞片，基于此，在烧结烟气脱硫装置的防腐蚀方案中部分选择采取鳞片衬里和橡胶相结合的形式。比如石灰石-石膏法脱硫工艺的装置防腐蚀中在浆液段和喷淋段支持选择采用橡胶衬里，其他部分采用鳞片衬里。但实践及试验均证明了在这些方面鳞片实际上优于橡胶。

在实际施工中，鳞片和橡胶结合的方案的一个不可避免的难点就是两者搭接处理，由于是膨胀系数不同的两种不同材质，搭接缝在之后运行中存在很大防腐蚀失效隐患。从最近两年的火电厂燃煤机组的脱硫装置停机维修来看，橡胶衬里部分的检查修复十分不便，再改成鳞片衬里的工作量特别大且因基体处理问题而导致衬里防腐蚀可靠性降低。

因此，在烧结烟气脱硫装置的防腐蚀技术上，建议优先考虑使用鳞片衬里技术。

2. 烧结烟气脱硫装置鳞片衬里材料的选择

常规的鳞片衬里的主要材料为VEGF鳞片胶泥（涂料），是以乙烯基酯树脂材料为主材加入10%-40%片径不等玻璃鳞片等材料配制而成的，其中VEGF是vinyl ester glass flake的缩写。鳞片胶泥含有的玻璃鳞片，在胶泥施工完毕后，扁平型的玻璃鳞片在树脂连续相中呈平行重叠排列，从而形成致密的防渗层结构。腐蚀介质在固化后的胶泥中的渗透必须经过无数条曲折的途径，因此在一定厚度的耐腐蚀层中，腐蚀渗透的距离大大的延长，相当于有效地增加了防腐层的厚度。所以VEGF材料具有以下特点：

- (1) 耐腐蚀性能好。由于鳞片涂层采用的基体树脂是高性能的乙烯基酯树脂。
- (2) 较低的渗透率。扁平型的鳞片在树脂连续相中呈平行重叠排列，从而形成致密的防渗层结构。
- (3) 鳞片涂层具有较强的粘结强度，附着力和冲击强度较好，涂层不易产生龟裂、分层或剥离。
- (4) 耐温差（热冲击）性能较好。鳞片涂层的线膨胀约为 $11.5 \times 10^{-6} \text{m/m} \cdot ^\circ\text{C}$ ，钢铁的线膨胀系数为 $12.0 \times 10^{-6} \text{m/m} \cdot ^\circ\text{C}$ ，两者之间比较相近，使鳞片涂层适合于温度交变的重腐蚀环境。
- (5) 耐磨性好。鳞片涂层在固化后的硬度较高，且有韧性，破坏有局部性，易于修复。
- (6) 造价适中。与钛复合板、整体镍基合金、整体FRP等相比，鳞片涂层具有最好的性价比。
- (7) 工艺性较好。有当场配制和室温固化特点，解决低温气候的固化问题和施工间隔时间问题。

三、不同区域的防腐蚀衬里结构设计

由于烧结烟气脱硫工艺众多，且具体到各个公司的设计各有特点，因此在这里不对某一工艺的提供防腐蚀衬里方案，而是在充分认识烧结烟气的特点和结合脱硫装置腐蚀环境共性上，提出了复合衬里结构的腐蚀控制对策。即以鳞片结构层（抗渗层）、纤维鳞片结构层（抗渗、抗热应力层）、鳞片纤维耐磨胶浆结构层（抗渗、抗磨、抗热应力层）、鳞片耐磨胶浆结构层（抗渗、抗磨）作为复合衬里结构的基本结构层，按区域腐蚀重度加以复配选用，实现高性能/价格比条件下的控制腐蚀。同时鳞片的类型考虑对腐蚀介质的有效性。针对烧结机烟气中HF气体的存在，尤其是局部的氢氟酸积累，如仅使用玻璃鳞片存在一定的局限性，因此需要同时采用以非玻璃成分的石墨鳞片和高性能乙烯基树脂等做成的石墨鳞片胶泥做为抗腐蚀层。石墨鳞片胶泥也具有一定的局限性，仅在抗氢氟酸介质上有优势。为了防腐蚀衬里达到最佳理想效果，就需采取玻璃鳞片胶泥和石墨鳞片胶泥相结合的形式。这样既考虑到粘接力、抗渗透等，同时也考虑到烧结烟气中HF特殊气体介质的腐蚀。

1. 冷热物料交汇区

A. 腐蚀环境条件

冷热物料交汇区是指高温未处理烟气与低温脱硫液交汇区域。其主要腐蚀环境条件为：

- a) 该区烟气温度为110—180℃，低温脱硫液温度为室温。

- b) 树脂高温失强，高温热应力引发的内衬材料重度力学龟裂失效。
- c) 高固体含量液态自重落体引发的内衬材料冲刷重度磨损。
- d) 区域环境冷热分布不均导致内衬层强热应力开裂破坏。
- e) 树脂高温失强导致耐磨性能下降，力学龟裂形成介质穿透性渗透导致金属基体腐蚀。

B、防腐蚀内衬结构图示（含主材防腐蚀材料类型及配比）

FUCHEM-5 (3.5-4.0mm) 高温耐磨型玻璃鳞片衬里		面涂	0.20 kg/m ²
	1mm耐磨层（耐磨第二层）	4.50 kg/m ²	
	FRP层（玻璃布）	0.50 kg/m ²	
	1mm耐磨层（耐磨第一层）	4.50kg/m ²	
	1mmVEGF-1层（鳞片胶泥第二层）	1.20 kg/m ²	
	1mmVEGF-1层（鳞片胶泥第一层）	1.20 kg/m ²	
	底涂层	0.20 kg/m ²	

C、内衬结构防腐蚀特性

内衬结构中增加耐磨胶浆贴衬玻璃钢结构层，以提高衬层抗介质磨损及耐热应力破坏能力，形成对冷热物料交汇区苛刻腐蚀环境的综合防护能力。

- a) 防腐蚀内衬各层均选用耐高温树脂（898）（其使用条件为：湿态SO₂烟气150℃，干态SO₂烟气180℃）以提高衬层抗高温新生态稀亚硫酸烧蚀腐蚀及树脂高温严重失强能力。
- b) 采用耐高温树脂（898）为主胶液中加入硬质超细粉末以提高衬层抗热应力及磨损能力。
- c) 耐磨胶浆层中复合玻璃布以提高磨胶浆层抗热应力开裂能力，防止衬层力学龟裂失效。

2、低温磨蚀区

A、腐蚀环境条件

低温磨蚀区是指吸收塔SO₂吸收区及氧化池侧壁。其主要腐蚀环境条件为：

- a) 该区烟气温度为40—60℃。
- b) 脱硫液固体含量高。
- c) 高固体含量液态自重落体引发的内衬材料冲刷重度磨损。
- d) 低温热应力引发的内衬材料轻度热应力破坏。

B、防腐蚀内衬结构图示（含主材防腐蚀材料类型及配比）

FUCHEM-2 (3.5-4.0mm) 低温耐磨型玻璃鳞片衬里		面涂	0.20 kg/m ²
	1mm耐磨层（耐磨第二层）	4.50 kg/m ²	
	FRP层（玻璃布）	0.50 kg/m ²	
	1mm耐磨层（耐磨第一层）	4.50 kg/m ²	
	1mmVEGF-2层（鳞片胶泥第二层）	1.20 kg/m ²	
	1mmVEGF-2层（鳞片胶泥第一层）	1.20 kg/m ²	
	底涂层	0.20 kg/m ²	

C、内衬结构防腐蚀特性

- 内衬结构中增加耐磨胶浆层以提高衬层抗介质冲刷重度磨损能力和提高衬层抗热应力。
- 耐磨胶浆层中加入短切纤维以提高耐磨胶浆层抗热应力开裂能力。
- 采用耐蚀低温树脂（891）为主胶液，以耐磨胶浆层一体化复合防腐蚀内衬结构，形成对低温磨蚀区较苛刻腐蚀环境的综合防护能力。

3、高温区

A、腐蚀环境条件

高温区是指未处理烟气侧换热器入口烟道、换热器内壁、换热器出口至吸收塔入口区烟道、旁路烟道。其主要腐蚀环境条件为：

- 该区烟气温度为80—180℃，含尘量高。
- 树脂高温失强，高温热应力引发的内衬材料重度力学龟裂失效。
- 装置停用时环境湿度吸收残存HF、SO₂等引发的露点腐蚀。
- 低固体含量、高流速引发的内衬层轻度磨损。

B、防腐蚀内衬结构图示（含主材防腐蚀材料类型及配比）

FUCHEM-4 (1.5-2.0mm) 高温玻璃-石墨鳞片衬里 	面涂	0.20 kg/m ²
	1mmVEGF-1层（石墨鳞片胶泥层）	1.60 kg/m ²
	1mmVEGF-1层（玻璃鳞片胶泥层）	1.60 kg/m ²
	底涂层	0.20 kg/m ²

说明：防腐蚀内衬各层厚度可根据设计总厚度调整，建议内衬层厚度为1.5-2.0mm。

FUCHEM-6 (2.5-3.0mm) 高温鳞片复合纤维增强衬里 	面涂	0.20 kg/m ²
	抗HF增强层（2层涤纶布）	0.60 kg/m ²
	1mmVEGF-1层（玻璃鳞片胶泥层）	1.60 kg/m ²
	FRP增强层（1层短切毡/2层04布）	1.00 kg/m ²
	1mmVEGF-1层（玻璃鳞片胶泥层）	1.60 kg/m ²
底涂层	0.20 kg/m ²	

说明：高温热应力将引发的内衬层重度力学龟裂失效,增强型衬里充分考虑到抗热应力破坏。

C、内衬结构防腐蚀特性

- 防腐蚀内衬各层均选用耐高温树脂（898）（其使用条件为：湿态SO₂烟气150℃，干态SO₂烟气180℃）以提高衬层抗高温SO₂烟气烧蚀腐蚀及树脂高温严重失强能力。
- 在拐角处、阴阳角等应该采用FUCHEM-6类型。内衬结构中增加富树脂纤维补强层以提高衬层抗高温热应力能力，防止力学龟裂失效，FRP层采用耐高温树脂为主胶液（898），形成对高温区较苛刻腐蚀环境的综合防护能力。

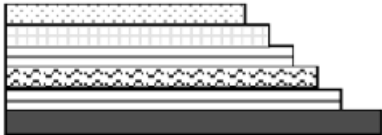
4. 低温补强区

A. 腐蚀环境条件

低温补强区是指氧化池底部及侧壁2m高搅拌区。其主要腐蚀环境条件为：

- a) 在机械及空气搅拌条件下高固体含量浆液引发的内衬层的中度磨损。
- b) 低温热应力引发的内衬层的轻度应力破坏。
- c) 在维修条件下人为机械力碰撞破坏引发的内衬层机械力损伤。
- d) 因设备基座变形导致设备底板形变引发的内衬层形变应力开裂。
- e) 搅拌空气排气管空气冲刺引发的下方防腐层局部力学失效。

B. 防腐内衬结构图示（含主材防腐材料类型及配比）

FUCHEM-3 (2.5-3.0mm) 低温鳞片复合纤维增强衬里		面涂	0.20 kg/m ²
		抗HF增强层（2层涤纶布）	0.60 kg/m ²
		1mmVEGF-2层（玻璃鳞片胶泥层）	1.60 kg/m ²
		FRP增强层（1层短切毡/2层04布）	1.00 kg/m ²
		1mmVEGF-2层（玻璃鳞片胶泥层）	1.60 kg/m ²
		底涂层	0.20 kg/m ²

说明：

- a) 防腐内衬各层厚度可根据设计总厚度调整，建议内衬层厚度为2mm。
- b) 搅拌空气排气管空气冲刺引发的下方防腐层局部力学失效应充分考虑。
- c) 人为机械力碰撞破坏引发的内衬层机械力损伤应充分考虑。

C. 内衬结构防腐特性

- a) 内衬结构中增加富树脂玻璃钢补强层以提高衬层抗人为机械力碰撞破坏及设备底板形变破坏以防止内衬层机械力损伤及形变应力开裂。
- b) 采用低温树脂为主胶液，以鳞片衬里、玻璃钢补强层一体化复合防腐内衬结构，形成对低温补强区一般腐蚀环境的综合防护能力。
- c) 搅拌空气排气管垂直下方防腐层局部加衬橡胶或瓷砖（300×300mm，厚≥3mm）。以防止空气冲刺引发局部损坏。

5. 低温区


A. 腐蚀环境条件

低温区是指吸收塔净烟气出口烟道，除雾器设备内壁，净烟气侧换热器内壁及出口烟道。腐蚀环境条件为：

- a) 该区烟气温度为40—90℃。
- b) SO₂吸收中的新稀亚硫酸引发的内衬层渗透腐蚀。
- c) 低温热应力引发的内衬层轻度应力破坏。
- d) 低固体含量、高流速引发的内衬层轻度磨损。

B. 防腐蚀内衬结构图示 (含主材防腐蚀材料类型及配比)

FUCHEM-1 (1.5-2.0mm) 低温玻璃-石墨鳞片衬里	面涂	0.20 kg/m ²
	1mmVEGF-2层 (石墨鳞片胶泥层)	1.60 kg/m ²
	1mmVEGF-2层 (玻璃鳞片胶泥层)	1.60 kg/m ²
	底涂层	0.20 kg/m ²



C. 内衬结构防腐蚀特性

防腐蚀内衬各层均选用耐蚀低温树脂 (891) (其使用条件为: 湿态SO₂烟气100℃, 干态SO₂烟气130℃) 以提高衬层抗抗腐蚀能力。

6. 脱硫液池槽区


A. 腐蚀环境条件

灰浆池及排浆槽区是指石灰石及浆液的贮存、备用、过流系统。其主要腐蚀环境条件为:

- 该区烟气温度为45—60℃。脱硫液固体含量为30—40%。
- 高固体含量浆液排注引发的衬层轻度磨损。
- 石灰石浆液及残存的稀(亚)硫酸引发的内衬层渗透腐蚀。

B. 防腐蚀内衬结构图示 (含主材防腐蚀材料类型及配比)

FUCHEM-7 (2.0-2.5mm) 低温玻璃-石墨鳞片衬里	面涂	0.20 kg/m ²
	3层涤纶布	0.60 kg/m ²
	1层玻璃布	0.50 kg/m ²
	2层短切毡	2.00 kg/m ²
	底涂层	0.20 kg/m ²



说明: 该区亦可在表面复合VEGF-2胶泥防腐蚀衬里结构。

C. 内衬结构防腐蚀特性

- 富树脂结构层(2层短切毡+1层玻璃布+3层涤纶布构成)解决了衬里层的强度问题,同时也提高内衬防腐层抗介质(特别是HF)渗透腐蚀。并且,这个复合结构也符合防腐设计要求的“secondary bonding”。树脂胶料可采用891树脂加衬。
- 也在底层复合1mmVEGF-2层胶泥复合结构以提高衬层抗热应力及磨损能力。

7. 吸收塔烟道进口区

A. 腐蚀环境条件

含亚硫酸热蒸汽腐蚀区是指吸收塔原烟气进口烟道外延段。其主要腐蚀环境条件为:

- 该区环境温度为140-150℃(无烟气换热设备)或110-120℃。
- SO₂吸收过程中不断浓缩的新生态稀亚硫酸引发的衬层渗透腐蚀。

- c) 低固体含量、高流速引发的衬层中度磨损。
- d) 树脂高温失强，高温热应力引发的衬层重度力学龟裂失效。
- e) 间歇性交变高温热应力及热冲击引发的衬层重度力学开裂。
- f) 高温SO₂湿烟气引发的衬层碳化烧蚀腐蚀（温度大于150℃时）。
- g) 烟气中夹杂的液滴引发的衬层空泡腐蚀。
- h) 进口烟道外延段结构刚性不足，因结构震颤引发的衬层重度力学开裂。

B. 防腐内衬结构设计（含主材防腐材料类型及配比）

此处建议采用合金，如59合金、C276合金等，但应注意碳钢与合金焊缝区的防护措施，最好采用螺接联接结构（膨胀节）。如某装置吸收塔进口烟道结构设计分析：

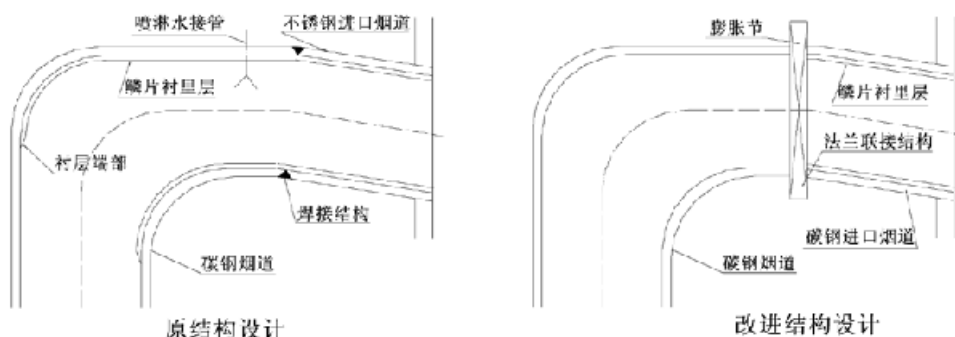
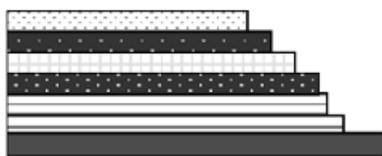


图3某装置吸收塔进口烟道结构设计示意图

如未采用合金，可以采用如下的FUCHEM-5高温耐磨型玻璃鳞片衬里；为了提高耐磨和耐温度冲击能力，也可采用如下的VEGF-1玻璃-石墨鳞片胶泥复合不透性石墨砖衬里结构方式，衬砖采用VEGF-1石墨玻璃鳞片胶泥。

FUCHEM-5 (3.5-4.0mm)
高温耐磨型玻璃鳞片衬里



面涂	0.20 kg/m ²
1mm耐磨层（耐磨第二层）	4.50 kg/m ²
FRP层（玻璃布）	0.50 kg/m ²
1mm耐磨层（耐磨第一层）	4.50 kg/m ²
1mmVEGF-1层（鳞片胶泥第二层）	1.20 kg/m ²
1mmVEGF-1层（鳞片胶泥第一层）	1.20 kg/m ²
底涂层	0.20 kg/m ²

VEGF-1玻璃-石墨鳞片胶泥
复合不透性石墨板砖衬里



第2层石墨板（VEGF-1石墨鳞片）	5.00kg/m ²
第1层石墨板（VEGF-1石墨鳞片）	5.00 kg/m ²
1mmVEGF-1层（玻璃鳞片胶泥）	1.60 kg/m ²
1mmVEGF-1层（玻璃鳞片胶泥）	1.60 kg/m ²
底涂层	0.20 kg/m ²

C. 内衬结构防腐特性

- a) 防腐内衬各层均选用耐高温树脂（898）（其使用条件为：湿态SO₂烟气150℃，干态SO₂烟气180℃）以提高衬层抗高温新生态稀亚硫酸烧蚀腐蚀及树脂高温严重失强能力。
- b) 内衬结构中增加耐磨胶浆贴衬玻璃钢结构层，以提高衬层抗介质磨损及耐热应力破坏能力，形成对冷热物料交汇区苛刻腐蚀环境的综合防护能力。

四、应用案例

VEGF鳞片胶泥产品除在电力系统的脱硫防腐拥有典型业绩150个以上之外，在钢铁行业的烧结（球团）、竖炉烟气脱硫防腐的业绩也达10个以上，相关典型应用案例如下：

- 1、河北唐山某钢铁有限公司300m²烧结机烟气脱硫防腐工程，采用VEGF鳞片胶泥材料；
- 2、河北唐山某钢铁有限公司265m²烧结机烟气脱硫防腐工程，采用VEGF鳞片胶泥材料；
- 3、河北邯郸某钢铁有限公司2×300m²烧结机烟气脱硫防腐工程，采用VEGF鳞片胶泥材料；
- 4、四川攀枝花某煤化工有限公司40万吨/年竖炉窑气脱硫防腐工程，采用VEGF鳞片胶泥材料。

VEGF鳞片胶泥材料在以上以及类似工程的防腐使用效果均很好。其中四川攀枝花某煤化工有限公司40万吨/年竖炉窑气（氟化物含量<100mg/Nm³）脱硫防腐工程为改造项目，开始选择呋喃树脂内衬防腐，3个月不到全部失效；后选择VEGF鳞片胶泥材料：通用结构为底涂+1mmVEGF玻璃鳞片胶泥+3道抗氢氟酸涂料，设计厚度为2mm，其他耐磨部分4mm、加强部位3mm。工程自2008年底使用至今整体效果良好，检修时未发现腐蚀、剥落等现象。

五、结束语

通过以上阐述和案例分析,我们认为钢铁行业烧结烟气脱硫后的防腐措施是可行和有效的.但是由于防腐是一个系统工程,除了采用科学优化的设计结构外,选择优质的材料、可靠的施工同样很关键.另外要有一个符合规范要求的施工环境,对工期的不合理要求以及不给予充分的固化保养时间等都会对最终的防腐效果造成影响。

摘要: 本文介绍了乙烯基酯树脂玻璃鳞片(VEGF)复合材料的特点,以及目前国内高炉煤气管道内壁的腐蚀及防护情况,通过提出不同的防腐结构及施工工艺,为VEGF材料应用于高炉煤气管道内壁防腐提供更多选择。

关键词: VEGF材料; 高炉煤气; 管道内壁防腐

1、前言

近几年,在大型高炉上高炉煤气干法袋式除尘技术得到广泛应用。与传统湿法除尘相比,干法袋式除尘具有节水、节电且投资少等优点,但经干法除尘的高炉煤气对管道内部的腐蚀严重,干法除尘时喷淋塔前管道冷凝水挂片的腐蚀速率比湿法除尘的腐蚀速率高两个数量级(大约是50倍),因此普通的防腐形式(如环氧煤沥青等)已起不到根本作用^[1,2],需要针对使用介质特点和腐蚀原因分析寻找一种可靠、长效的重防腐材料。乙烯基酯树脂玻璃鳞片(vinyl ester resin glass flake,简称:VEGF)复合材料做为重防腐材料的重要首选,在经过多个高炉煤气管道防腐工程的验证之后,已被确立为目前高炉煤气管道内壁防腐的最佳选择。

2、高炉煤气管道内壁腐蚀特点及防护材料比较

2.1 高炉煤气内壁腐蚀特点

高炉煤气管道发生腐蚀的部位主要是管道和设备的底部,波纹管下部的波峰上,而且腐蚀均由内部发展到外部的点腐蚀^[2]。由于湿法除尘可以通过文氏管或洗涤塔将煤气中的腐蚀性成分(如SO₂、SO₃、Cl₂、H₂S等)通过溶解或反应去除,而干法除尘的腐蚀性成分只能随煤气的流动进入下道工序,并可以伴随着煤气的降温、水份的析出而进入冷凝水,形成高腐蚀性的酸^[3],大量的留存着的煤气冷凝水在局部有时能达到煤气管道的四分之一高度。对于高炉煤气冷凝水的化学分析结果见表1(取自某钢厂煤气管道后半段轧钢区)。

表1 高炉煤气管系中冷凝水成分[4]

项目	总含盐量/ (mg·l ⁻¹)	电导率/ (us·cm ⁻¹)	总硬度/(mg·L ⁻¹)	Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	PH值	SO ₄ ²⁻ / (mg·L ⁻¹)
结果	7 623	7 864	3 265	6 548	2.23	11.0

从表1的分析结果可以看出,冷凝水的总含盐量很高,PH值为2~3,其中Cl⁻的含量高达6 548mg/L。而一般的高炉煤气冷凝水PH值为6~7,接近中性,Cl⁻的含量约为361mg/L^[1]。

2.2 高炉煤气管道内壁采用的防腐蚀材料选择[5]

早在2007年,钢铁研究总院就对从众多耐腐蚀材料中筛选出来的四种材料进行了试验:

- ①乙烯基树脂玻璃鳞片胶泥(以下简称“VEGF胶泥”,上海富晨化工有限公司);
- ②改性厚浆环氧防腐涂料(以下简称“环氧涂料”,厦门双瑞船舶涂料有限公司);
- ③聚脲涂料(北京中冶和坤防腐工程有限公司);
- ④环氧鳞片胶泥(佐敦涂料有限公司)。

试验结果如表2。其中浸泡溶液为Cl⁻为208g/L,SO₄²⁻为0.2g/L,PH=1。

表2 腐蚀试验结果

涂层体系	试验条件			
	常压浸泡 (一)60℃, 360h	常压浸泡 (二)60℃/ 360h+102℃ (沸腾)/408h	高温高压浸泡180℃, 饱和蒸汽压24h, 120h	高压釜浸泡 60℃/360h+102℃ (沸腾)/408h+102℃ (饱和蒸汽压)/12h
VEGF胶泥	涂层完好	涂层完好	24h,120h试样表面均红褐色, 有白色和褐色斑点, 为外来物附着。涂层本身完好, 无起泡, 无裂纹, 无破损脱落。	涂层完好
环氧涂料	涂层完好	涂层完好	24h试样表面稍有变色, 涂层起泡, 冷却后起泡缩小, 局部破裂脱落。120h试样表面红褐色, 涂层已起泡, 粉化, 破裂脱落。	涂层完好
环氧胶泥	涂层完好	涂层完好	24h试样表面红褐色, 涂层在两次涂装层间裂开, 未脱落, 未起泡。120h试样表面红褐色, 在两次涂装层间裂开, 局部脱落, 未起泡。	涂层表面有多条纵向裂纹, 无起泡, 无脱落
聚脲	涂层完好	表面灰褐色, 涂层起泡、溶解, 部分脱落	24h试样表面灰褐色, 涂层起泡, 溶解, 大部分已脱落。	
总结	高、低温实验结果表明, 涂层耐蚀顺序为: VEGF胶泥、环氧胶泥、环氧涂料、聚脲; 其中VEGF胶泥性能最佳。			

3、VEGF复合材料特点及应用介绍

3.1 VEGF复合材料的特点^[1]

常规的VEGF复合材料为VEGF鳞片胶泥(涂料), 其中VEGF是乙烯基酯树脂玻璃鳞片的英文vinyl ester resin glass flake的缩写, 是以乙烯基酯树脂材料为主材加入10%-40%片径不等玻璃鳞片等材料配制而成的。VEGF鳞片胶泥或涂料含有的玻璃鳞片, 在其施工完毕后, 扁平型的玻璃鳞片在树脂连续相中呈平行重叠排列, 从而形成致密的防渗层结构。腐蚀介质在固化后的胶泥中的渗透必须经过无数条曲折的途径, 因此在一定厚度的耐腐蚀层中, 腐蚀渗透的距离大大的延长, 相当于有效地增加了防腐蚀层的厚度。

所以, 针对高炉煤气管道内壁防腐的VEGF材料具有以下特点:

- (1) 耐腐蚀性能好。采用耐高温、耐含氯等化学介质的酚醛环氧乙烯基酯树脂。
- (2) 较低的渗透率。鳞片涂层的抗水蒸汽渗透率比普通环氧树脂涂料高6-15倍。
- (3) 涂层具有较强的粘结强度、附着力和抗冲击强度, 涂层不易产生龟裂、分层或剥离。
- (4) 耐温(热冲击)性能较好。鳞片涂层的线膨胀约为 $11.5 \times 10^{-6} \text{m/m} \cdot ^\circ\text{C}$, 钢铁的线膨胀系数为 $12.0 \times 10^{-6} \text{m/m} \cdot ^\circ\text{C}$, 两者之间比较相近。

(5) 耐磨性好。鳞片涂层在固化后的硬度较高，且有韧性。

(6) 工艺性较好。具有当场配制和室温下固化的特点，解决低温气候的固化问题和施工间隔时间的问题；另具有修补性好的特点，在VEGF材料涂层使用几年后，若出现遭损坏的情况，只需在该处作简单的处理即可进行修复，并可继续使用而不影响使用性能。

3.2 VEGF复合材料涂层成型工艺

常规的VEGF复合材料根据粘度的不同主要分为两种，即VEGF鳞片胶泥和VEGF鳞片涂料。其中的VEGF鳞片胶泥成泥状，主要适合抹涂(镘刮)工艺，其特点是一次性成膜厚；而VEGF鳞片涂料则比较稀，根据工艺的区别又可分为喷涂型和刷(滚)涂型。这几种材料的涂层成型工艺参数对比见表3。

表3 VEGF鳞片胶泥(涂料)的工艺参数比较

项目	成型工艺	用量/(kg/m ² *道)	成膜厚度/(mm/遍)	比重	备注
VEGF胶泥	抹涂(镘刮)	1.5~1.7	0.8~1.0	约1.35	底涂、面涂配套
VEGF涂料(滚涂型)	滚涂(刷涂)	0.3~0.35	0.1~0.3	1.15-1.30	底涂、面涂配套
VEGF涂料(喷涂型)	喷涂	1.0~1.5	0.60~1.0	1.15-1.30	底涂、面涂配套

3.3 VEGF复合材料在高炉煤气管道防腐中的常用结构形式

根据VEGF材料的工艺性能不同，主要存在三种不同的成型工艺：抹涂、滚涂和喷涂，因而在高炉煤气管道防腐实际应用时就又三种对应的不同结构。

3.3.1 VEGF鳞片胶泥2mm结构

该结构主材采用VEGF高温玻璃鳞片胶泥，使用镘刮工艺，结构为1底2中1面，如图1：

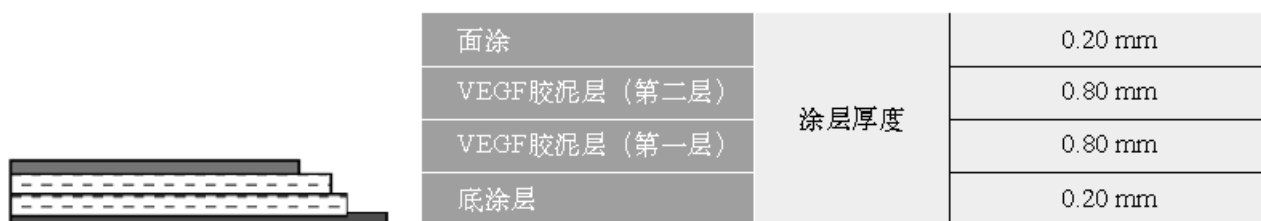


图1 高温玻璃鳞片胶泥衬里(约2.0mm)

该结构的优点是：施工方便，对工人操作要求稍低，涂层厚度可以做到较厚；

缺点是：用人工多，涂层厚度难以保证均匀，外观欠缺美观。

在高炉煤气管道实际应用时，管道或设备内壁的近底部1/3采取的是标准的2mm结构，即中间层做两层，其他部位的中间层只做一层，厚度约为1~1.2mm。管道的变径处、迎风面以及接口和法兰处均采取FRP(玻璃钢)防腐、加强处理。

3.3.2 VEGF鳞片涂料1.5mm结构(滚涂)

该结构主材采用适用滚涂工艺的VEGF高温玻璃鳞片涂料，结构为1底4中1面，如图2：

该结构的优点是：施工方便，对工人操作要求低，涂层比较均匀，比较美观；

缺点是：用人工多，涂层次数多，因由涂装间隔要求而工期耗时多。




VEGF涂料层 (面层)	涂层厚度	0.25 mm
VEGF涂料层 (第四层)		0.25 mm
VEGF涂料层 (第三层)		0.25 mm
VEGF涂料层 (第二层)		0.25 mm
VEGF涂料层 (第一层)		0.25 mm
底涂层		0.20 mm

图2 高温玻璃鳞片涂料衬里 (约1.5mm)

在高炉煤气管道实际应用时,管道或设备内壁的近底部1/3采取的是标准的1.5mm结构,即中间层做四层;为节约投资,其他部位的中间层只做两层,厚度约为0.8~1.0mm。管道的变径处、迎风面以及接口和法兰处同样均需采取FRP(玻璃钢)防腐、加强处理。

3.3.3 VEGF鳞片涂料1.5mm结构(喷涂)

该结构主材采用适用喷涂工艺的VEGF高温玻璃鳞片涂料,结构为1底2中1面,如图3:



VEGF涂料层 (面层)	涂层厚度	0.60 mm
VEGF涂料层 (第二层)		0.60 mm
VEGF涂料层 (第一层)		0.60 mm
底涂层		0.20 mm

图3 高温玻璃鳞片涂料衬里 (约2.0mm)

该结构的优点是:施工方便,涂层均匀、美观;

缺点是:设备投资多、对工人操作要求高。

在高炉煤气管道实际应用时,管道或设备内壁的近底部1/3采取的是标准的2.0mm结构,即涂料层喷涂三层;为节约投资,其他部位只喷涂两层,厚度约为1.0~1.2mm。管道的变径处、迎风面以及接口和法兰处同样均需采取FRP(玻璃钢)防腐、加强处理。(关于喷涂层数,因在实际操作时其厚度与喷枪停留时间有关,所以可能喷涂两遍即能达到2mm。)

4、VEGF复合材料的实际应用

首钢迁钢2#高炉,炉容2 500 m³,高炉煤气管道内壁防腐主材料采用VEGF复合材料(乙烯基树脂玻璃鳞片涂料),运行半年后从管道外观看无腐蚀漏水、漏气现象,进入管道内检查确认管道内壁防腐涂料完整,无鼓泡玻璃现象,运行状况良好[7]。

首钢京唐钢铁厂特大高炉,炉容5 500 m³,高炉煤气管道内壁防腐主材料采用VEGF复合材料(乙烯基树脂玻璃鳞片胶泥)。其做法为:对管道内壁经过相应金属处理后,采用乙烯基树脂底涂,80~100 μm,中间涂料为乙烯基树脂玻璃鳞片胶泥,厚度为800~1000 μm,乙烯基树脂面漆,厚度为80~100 μm。对煤气温度120℃以下管道,涂层厚度为300 μm。该工程与2009年5月22日正式投产,2010年1月进入管道内壁检查,涂层表面完整,没有起层现象,管道外壁也未见腐蚀穿孔滴水现象,保护效果显著[5]。

5、结语

试验和实践证明,VEGF复合材料应用于高炉煤气管道内壁防腐是可靠、有效的,值得大力推广。具体到VEGF复合材料因由三种不同的成型工艺:镟刮、滚涂、喷涂,这三种工艺和结构各有优缺点,考虑到作业面容、作业量大以及对涂层性能的较高要求,推荐使用喷涂(高压无气)的工艺和结构。

摘要：湿法烟气脱硫装置因其处理烟气量大、脱硫率高、运行周期长、运营成本适中，已成为国内外火电厂烟气脱硫的主导装置。但该装置腐蚀环境苛刻，防腐蚀是FGD装置中的一个重要环节，而作为一种普通采用的鳞片衬里材料，在国内的一些应用案例，出现了一些防腐蚀失效以至失败的情况，本文就一些FGD装置的失效情况进行分析和总结，找出一些原因以及对策，从而为后续烟气脱硫装置的防腐蚀技术提供了可靠的技术借鉴。

关键词：鳞片衬里 FGD脱硫装置 防腐蚀 失效分析 讨论

1、引言

火电厂湿法烟气脱硫环保技术（FGD）因其脱硫率高、煤质适用面宽、工艺技术成熟、稳定运转周期长、负荷变动影响小、烟气处理能力大等特点，被广泛地应用于各大、中型火电厂，成为国内外火电厂烟气脱硫的主导工艺技术。但该工艺同时具有介质腐蚀性强、处理烟气温度高、SO₂吸收液固体含量大、磨损性强、设备防腐蚀区域大、施工技术质量要求高、防腐蚀失效维修难等特点。因此，该装置的腐蚀控制一直是影响装置长周期安全运行的重点问题之一。而国内外长期工程的实践表明，乙烯基树脂鳞片材料是一种可靠的内衬防腐蚀材料，尤其适用在FGD装置中。

随着国内大量脱硫环保公司的涌现，脱硫技术逐步成熟，脱硫效率在不断提高，大量的电厂脱硫成功案例也见诸于媒体。与此同时市场竞争（包括防腐蚀施工分包市场）愈来愈激烈，单位造价也越来越低，工程的技术保障程度尤其是防腐蚀衬里技术要求在不断降低，从而导致了一些非正常的情况出现：如在运行了1年左右，就发生了高温烟道鳞片衬里的脱层等；甚至一些FGD脱硫装置在投入运行6个月不到的时间内，就相继出现内衬防腐蚀失效（脱层、穿孔等）的情况。作者所在公司曾先后受邀参与了近10个在1-3年前投入运行的FGD脱硫装置、烟道等防腐蚀失效的现场诊断和检测、修复方案的制定、修复施工的现场监督和指导等工作。本文对遇到的工程应用中出现的防腐蚀失效情况进行了分析，并提出了解决对策，以期望在后续FGD的工程设计、选材、施工和使用中避免再出现类似的质量隐患，对业主、脱硫设计、防腐蚀衬里施工、材料供货等诸方面起到借鉴作用。

2、湿法烟气脱硫装置的防腐蚀失效情况分析

这几年的FGD实际运行中发现的防腐蚀失效案例，具体有以下几下表现：不耐腐蚀、与钢结构基础脱层、穿孔等情况。这些失效情况的出现，其原因是多方面的，它涉及到工程设计、材料选择及施工、装置运行及维护等因素，下面就失效的可能性加以分析。

2.1 基础结构设计

目前国内FGD脱硫装置的基础结构绝大部分是钢结构，只有部分电厂的少部分烟道结构是采用混凝土的。而在钢结构基础设计中，由于没有充分考虑内衬材料的特性，因强度和结构设计等方面的欠缺而导致最后的防腐蚀失效，已在国内的几个脱硫工程出现了。

在钢结构装置中，若采用鳞片衬里结构，衬层在下述条件下易产生震颤疲劳破坏：一是烟道等结构设计强度、刚性不足，特别是烟道布置受环境所限，其弯道、过流截面变化较大时，高速流动的烟气在烟道中过流时会因弯道及过流截面变化的影响，产生较大的压力变化，形成不稳定流动，导致烟道结构震颤，使本来就高温失强的衬里形成疲劳腐蚀开裂，严重时形成大面积剥落。二是在烟道结构强度设计时，出于结构补强需要，采用细杆内支承补强，当高速流动的烟气在烟道中过流时，因烟气冲击压力作用引发支承细杆抖动变形，导致支承杆与烟道壁焊接区衬层开裂。

国内外的有关FGD装置的设计要求及经验表明，钢结构设计应有足够的强度，而在国内的一些FGD装置中，由于设计经验或者成本上的因素考虑，钢结构的厚度均较薄，在笔者经历的几个工程中，有时发现钢结构的厚度不到5mm，局部区域甚至只有3mm，而实际运行时的震颤幅度甚至达到5度（一般要求不能大于3度），这样的结构强度是肯定是不够的，在有人员行走踏踩即可明显感觉到烟道结构震颤。

由于场地等限制性因素，在烟道的设计上又采用了多弯道、变截面结构，从而导致最后鳞片衬里的脱层等质量隐患。为了避免以上的质量隐患，可以考虑以下对策：

- 1) 要求提高钢结构的强度设计要求，包括可以采用支撑杆的措施等；
- 2) 在设计中考虑一些其它因素，使气流速度尽量平缓，比如弯道等不能太多或者更加平缓的弯道设计；
- 3) 为了更好的防止局部的质量事故（脱层等情况）的蔓延与扩散，在一些部位采用膨胀节连接方式，如在进口烟道与吸收塔之间增加一膨胀节（至少亦应增加一连接法兰），作用有二。一是利用膨胀节的柔性连结松弛烟道震颤应力，使其对衬层的破坏性减少；二是利用膨胀节的法兰连接，使烟道衬层与吸收塔衬层分断，避免衬层延伸剥离破坏的形成。
- 4) 在需要支撑杆时，应该将内支撑结构改为外支撑结构，且结构强度及刚性应符合相关设计标准规定，在拐弯区及导流板应适当增加厚度或增加支承补强筋排列密度，导流板联接支承最好放置在外框架上，而不是直接焊接在烟道壁上，以避免因导流板震颤引发烟道壁震颤，导致内衬层疲劳剥离。
- 5) 正如上面所述，结构的震颤是不可避免的，同时在已施工安装回毕的基础上进行后续的鳞片施工时，由于不能对基础进行返工的前提下，提高鳞片材料（底涂）与钢结构的基础的粘接性是尤其重要，这也可能是一些工程中唯一现实、可行的措施。

而在采用混凝土基础结构时，尤其在原烟气烟道，由于长期的高温烟气作用下，混凝土结构发生开裂等现象报道，从而导致在混凝土基础上鳞片衬里结构也受到破坏，笔者认为，若采用混凝土结构，这种情况是不可避免发生的。

2.2 鳞片材料

在防腐蚀工程项目中，防腐材料的本身特性是关乎最后质量的一个关键因素。而在这几年中，随着国内FGD装置的大量兴建和市场容量的不断扩大，大量公司进入FGD防腐蚀用材料（乙烯基鳞片）的生产，使得市场竞争越来越激烈，与此同时一些厂家在没有任何技术研发支持、没有检测条件、没有应用背景和没有技术服务的情况下，贸然生产鳞片材料，并采用低价手段，在一些FGD项目中得到应用，导致在不到半年的应用中就出现了质量问题，在市场中可以查到大量的失效案例，包括开裂、脱层等。目前适合于FGD装置的鳞片类内衬材料、施工及验收的国家标准尚在制定中，而已有的行业标准与国外同类标准相比较，存在着技术要求过低、质量指标不全等明显不足。因此在目前的条件下，对鳞片材料基本特性的确立显的尤为重要。而对于业主或脱硫环保公司而言，选择技术过硬、质量稳定、产品可靠、有技术支撑能力的材料厂家就相当重要。在鳞片材料的基本特性中，我们可以从下面几个方面进行考虑和选择

2.2.1 材料的基本特性：

鳞片材料作为一种高性能衬里材料，许多厂家和研究院对于这类材料进行了大量的技术革新和研究，同时大量的应用案例也表明该材料是一种可靠的适合FGD衬里防腐蚀的材料，作为一种防腐蚀材料，鳞片材料的耐腐蚀特性是足够的，因为在FGD装置中的腐蚀要求本身不是很高，但是正如前面所言，材料的其它几个关键特性也是相当重要的，不同的厂家的特性可能差别较大，一是底涂料的粘接特性：这在前面提过，我们建议底涂材料与钢结构基础的粘接力能够至少达到10MPa以上，鳞片底涂应该采用一些高粘接特性的特种底涂，虽然也是以乙烯基树脂为主要原料，但是这些底涂是经过特殊处理的，但一些材料厂家的为了市场竞争需要，在

技术不完全成熟的前提下只是简单的采用纯乙烯基树脂，而没有对材料进行任何的技术处理，这样的底涂材料的粘接性是可想而知的，虽然成本是更加低了，从而极易发生鳞片衬里的脱层，尤其在一些GGH装置中，这个是大多数鳞片衬里脱层的主要原因之一。二是鳞片材料的耐温特性（包括耐高温特性和耐温度冲击特性）：在FGD装置中的，由于一些工艺设计上或者是其它方面的原因，一些烟气的温度会一段时间较高，甚至达到180℃。因此要求高温段材料的耐温特性是相当高的，这一点可能与国外的成熟FGD工艺或装置中有一点不同。目前一些厂家生产的鳞片材料的耐高温特性方面有所欠缺，故极易造成鳞片衬里在高温条件或者是温度冲击下，发生开裂、脱层的现象。

为了避免衬里的脱层，提高底涂材料的粘接特性就显的相当重要，在施工现场，我们建议采用现场拉开测试法以评估底涂材料的粘接特性，这种方法是方便可行，比一些实验室表征方案更加切实可行和符合工程实际需要。可采用符合ASTM D4541“便携式附着力测定仪测试涂层附着力方法（拉开法）”的美国产“液压式粘合力测试仪HATE”，该仪器是一种手动式、粘接头可复用的现场涂层附着力检测仪。它适用于钢材、混凝土等不同基材，拉力范围是1~18Mpa。我们一般要求VEGF底涂的测试强度达到10Mpa以上。而目前国内一些材料的现场测试过程中的粘接强度一般不会超过5Mpa。

2.2.2 材料的合成工艺：

在鳞片材料的合成工艺过程中，影响最后制成品的特性的因素较为复杂，包括在合成过程中是否采取真空搅拌工艺、鳞片表面是否进行藕连（coupling）处理等，这些工艺过程均会对最后的鳞片衬里性能造成很大的影响。笔者与国外的同类材料生产厂家的技术交流过程中，也谈及这个技术问题，国外厂商要求鳞片生产过程中一定要求采用真空搅拌工艺，我们对于同种配方前提下进行了对比性试验，发现真空搅拌工艺下的材料具有更好的工艺性，材料的粘接性更好，同时施工过程中不易产生气泡，众所周知，鳞片衬里中的气泡的存在会对防腐性能有很大的影响。而目前国内一些材料生产商会在现场进行简单的混合即制得鳞片材料，这样的鳞片材料是没有经过真空搅拌工艺，性能上肯定会受较大的影响；另外，鳞片的表面处理是影响防腐效果的一个关键因素，因为表面处理的是否良好会影响界面的结合性能，若没有对鳞片表面进行藕连处理，腐蚀性的小分子就相对容易通过界面渗透到衬里，直至最后到达基础表面。所以为了确保鳞片衬里的最后防腐特性，在合成过程中，应该要求对鳞片进行良好的表面处理，同时应采用真空搅拌工艺。

2.2.3 原材料：

乙烯基树脂鳞片材料的原材料主要是乙烯基树脂、玻璃鳞片和一些功能性助剂，随着目前国内外的树脂合成技术发展，树脂的各项理化特性上没有差异，而就原材料方面的因素，结合目前一些防腐蚀失效工程项目的情况，影响材料特性的主要进鳞片与功能性助剂上，而目前随着一些工程项目承接过程中的竞争的加剧，一些脱硫公司和施工厂家竞相压价，所以造成最后的合同单价相当低，而一些材料厂家为了争取到材料供应合同，尽量的降低成本，一是通过采用劣质的鳞片来降低成本，不同工艺（吹制法、压制法）生产出来的鳞片，鳞片表面是否进行预处理等情况的差异，会使鳞片的成本判别差异较大，甚至一些厂家采用云母粉代替玻璃鳞片，利用这样的低成本所谓的鳞片制成的衬里材料的性能是可想而知的，二是鳞片表面是否进行预处理等工艺的差异，会使鳞片的成本差异较大；三是助剂，助剂在合成过程中的所用比例虽然相对较少，但是成本较高，但是是否采用助剂，或者是否采用高性能的助剂可能会导致最后鳞片衬里的特性。

2.3 FGD装置中的鳞片衬里设计技术方案

作为一个重防腐性质的工程而言，材料的本身特性是一个基础保障，但是如何运用高性能的衬里材料包括设计方案更是一个高要求的技术性工作，在玻璃鳞片衬里工程中，也发现了即使采用进口的材料，但最后工程防腐失效或者是役期缩短的情况也时有发生，在排除施工因素外，工程设计方案的不足也是一个主要原

因。在FGD装置中，最容易出现技术问题的吸收塔，笔者比较了许多公司的设计方案，发现各有差异，但一些公司提供的技术方案更多地是从成本方面考虑的，差异主要集中于对于鳞片耐磨结构层的差异，国内一些公司在耐磨处理上，会采用简单的玻璃钢复合鳞片结构（图3-1），就是在1-2mm的鳞片结构上再加衬1-2mm的玻璃钢结构，相当于FUCHEM-3或者是FUCHEM-6结构（材料造价相差100元/平米左右），而我们建议是以下结构（图3-2），而我们发现日本富士公司等技术资料也是采用后者的耐磨结构。

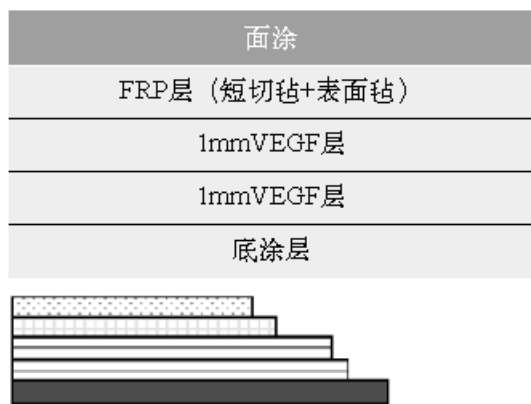


图3-1 玻璃钢复合鳞片结构

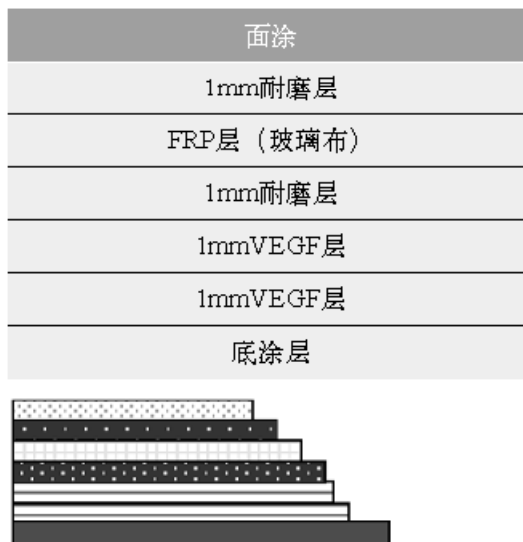


图3-2 FUCHEM耐磨结构

而从技术分析，乙烯基鳞片材料的一个技术特点是与碳钢的热膨胀系数的相近；而玻璃钢的最大特点是整体性比较好，但是耐磨性等是其相对弱项；所以在鳞片表面加衬玻璃钢，根本不能起到很好的耐磨效果，就耐磨性而言，这样的结构还不如采用纯粹的鳞片加厚衬里结构（如采用3mm），而图3-2中的耐磨结构则是很好的结合各种材料的特性，具体技术说明如下：

- 1) 利用鳞片材料的耐热冲击特性，在接触钢结构基础的底层采用一定厚度的鳞片层，从而很好的避免由于可能出现的温度冲击而导致的脱层；
- 2) 内衬结构中增加耐磨胶浆层以提高衬层抗介质冲刷重度磨损能力和提高衬层抗热应力，耐磨胶浆层是采用乙烯基树脂与耐磨粉按一定比例混合调制而成。
- 3) 耐磨胶浆层中间复合1-2层玻璃钢层以提高耐磨胶浆层抗热应力开裂能力，这是利用了玻璃钢的整体性的特点。
- 4) 根据不同的耐温要求采用高温材料或者是低温材料，在吸收塔内，主要应用于塔底、支撑梁、烟气入口等部位。

另外，在一些支撑梁处或者是设计阴阳角处（如图3-1的结构），一些厂家没有采取玻璃钢加强的形式，最后均可能导致防腐蚀的失效和使用年限的缩短。

2.4 工程施工

在任何防腐蚀施工中，材料的性能只是其中的一环，施工质量的好坏很大程度上会最后决定防腐蚀工程的质量，在正确设计，合理选材的基础上，施工的好坏是最后决定防腐蚀工程质量的关键。我们的一些施工队伍

许多以刷漆，做地坪等土建防腐蚀为主业，对于如FGD装置这样重要设备的防腐蚀施工要求，往往在技术、施工机械、检测手段上准备不足。我们发现在FGD装置的防腐蚀衬里失效的案例中，施工方面主要存在下列几种情况：

- 1) 表面喷砂质量不达标：FGD防腐蚀衬里的主要工艺均是在钢结构基础上进行衬里施工，所以表面喷砂除锈质量的好坏很大程度上决定了最后衬里结构的附着力，我们对国内众多的失效工程和局部出现脱落等情况的工程进行了详细的分析与总结，发现喷砂质量的隐患是最重的，大多数工程的质量均达不到Sa2.5级要求，在部分工程中出现局部脱层等情况，一些施工公司未采用高质量的砂（如铜矿砂等），或者采用河砂等代替，造成已喷表面达不到各种要求，包括粗糙度等，所以为了在实际工程应用中提高和确保防腐蚀效果，因此材料生产厂家的底涂的粘接性更为重要；或者喷砂时未按有关国家标准要求进行，如在高湿度环境中（如下雨天喷砂等）或者低温条件下，从而导致喷砂质量达不到要求；
- 2) 涂装施工间隔过长：由于各方面的原因造成施工间隔过长或长时间停工，在复工后，没有对已涂复的表面进行良好的处理就进行后续的工艺，造成涂层的剥离或分层，因为涂装间隔过长会影响附着力；
- 3) 不按材料的施工工艺要求，在环境温度低、湿度大而又没有采取保障措施的情况下赶工，鳞片材料的固化质量受到严重影响，给日后的使用带来了隐患。
- 4) 材料用量不足：恶性竞争必然带来2个后果，一是减低材质标准；二是用量下降或厚度的减薄。导致的后果是防腐蚀失效或服务年限的缩短。
- 5) 检测手段落后：许多施工单位连厚度检测仪、电火花检孔仪等基本的自检仪器都没有，势必自己放弃了质量的过程控制，而这是同“防腐蚀施工必须进行过程控制”的要求相违背的。

3、综述

在湿法烟气脱硫环保技术（FGD）被广泛应用于各大、中型火力发电厂，并成为国内火电厂烟气脱硫主导工艺技术的同时，我们同样也了解了湿法烟气脱硫装置具有腐蚀环境苛刻、防腐蚀工程量大、装置腐蚀维修困难等特点。从近几年一些运行的烟气脱硫装置发生防腐蚀鳞片衬里失效情况看，其原因是相当复杂的，但无论如何，但对这个行业的健康发展带来不利影响，有涉及到基础构件设计、防腐蚀构造设计，鳞片衬里的选材和合成、现场施工等诸方面的不足。针对防腐蚀鳞片衬里的失效形式，本文分析了原因，总结了经验，提出了解决对策。如果能对后继国内火力发电厂烟气脱硫装置的防腐蚀鳞片衬里的成功应用起到抛砖引玉作用，就达到本文的目的了。

总之为了更好的规范这个行业的有序健康的发展，从FGD装置的设计开始，包括对材料供应商的选择、施工公司的选择和施工过程的质量控制均是相当重要的，只有作好对每一环节的有效的全面的质量控制，才能确保鳞片衬里在FGD装置中的长效防腐，从而确保FGD工程和装置的经济性、长效性和系统性。

摘要: 结合一失败案例,探讨了耐酸胶泥内衬在脱硫烟囱排烟筒中使用的技术可行性,从设计,施工,材料特性等方面进行了分析,得出了耐酸胶泥内衬在脱硫后的湿烟囱排烟筒中需要慎重使用的结论。

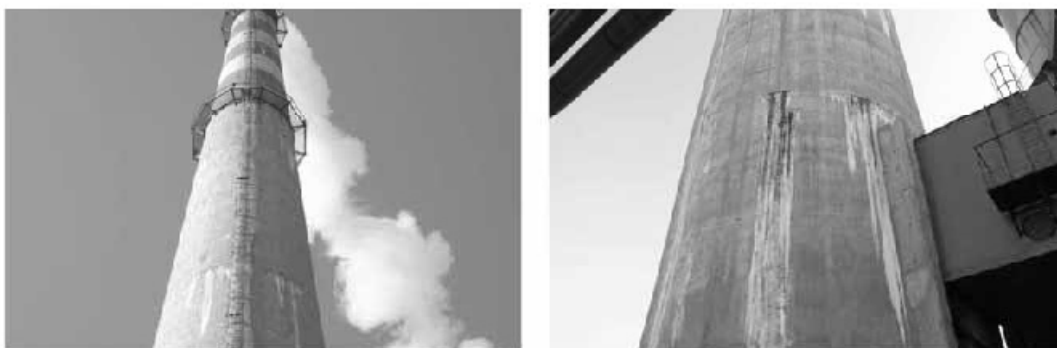
关键词: 水玻璃 耐酸胶泥 脱硫烟囱 防腐蚀 应用

1、前言

由于国内有关脱硫烟囱防腐蚀设计施工等规范的编制滞后,使得目前电厂脱硫烟囱的防腐蚀内衬形式多样,但因各种烟囱工艺条件及技术观点的不同,众多功能不一的防腐蚀材料正被选用后处于使用和实践过程中,其中也包括以水玻璃类为基础的耐酸胶泥。究竟哪些材料适宜用于烟囱的内衬防腐蚀材料,还需要有一个较长时间使用考验后才能判定。笔者与国内许多电厂就烟囱防腐蚀内衬形式有过技术上的交流与沟通,从中得到了大量的应用反馈,其中于2008年6月应邀到江苏南通某热电厂2*115MW机组共用的脱硫烟囱进行了实地考察。本文将结合近期业主方的使用反馈意见和现场情况,探讨耐酸胶泥在烟囱中使用的技术可行性。

2、案例说明

南通某电厂的脱硫烟囱防腐蚀内衬是在2006年做的耐酸胶泥(也称轻质耐酸浇注料),在此后不到一年的运行时间里,业主发现烟囱外壁会渗出大片液体,同时会残留大量的白色结晶物(如图1)。



(图1: 烟囱外壁渗出液体)

烟囱是钢筋混凝土结构,高120米,顶部直径3.3米,底部11.3米。筒壁内衬采用山东一城市材料厂生产的某不定型耐火材料厂生产的耐酸胶泥,该耐酸胶泥以轻质骨料、粉料、粘合剂和添加剂组成,粘合剂主要成分为水玻璃。该耐酸胶泥亦作为烟囱隔热材料使用,烟囱不另设隔热层。轻质骨料结构孔隙率大,表面粗糙,粒径约5mm,骨料和粉料吸水率和吸湿性大,按配合比搅拌后流动性差。对运输和仓储要求比较高,生产厂家出厂时已把骨料和粉料配成混合料并用编织袋包装好运到现场,临时存放在排水措施良好、防雨防潮干燥的仓库。

该材料具有体积小、凝固快、使用温度高,抗压强度随着温度和酸度的提高而提高,导热系数小、线膨胀系数小等特点,目前国内一些厂家的商品名虽然有所差别,但基本组成和特性均相近,主要成份均是轻质性水玻璃胶泥。

3、工程回顾

在该烟囱防腐蚀工程中,内衬胶泥要求施工工艺流程较复杂:模板安装→强制式搅拌机拌料→混胶泥入槽→丁字型专用工具振捣密实→胶泥固结后拆模→割缝处境→模板拆卸。施工时要严格按配合比下料,施工时注

意配料顺序，掌握搅拌时间，做好天气及环境温度变化的施工措施，不准使用机械振捣，只能使用专门制作的丁字型工具进行捣固。浇注料在捣固成型固结拆除模板后，要用2.5~3mm厚的无齿锯切割伸缩缝，尺寸为1.5×1.5m，深度约为25mm。

从现场情况看到：使用不到两年的内衬有很多细小纹裂，在积灰平台上看到有多条5mm左右宽的裂缝(如图2)，在一裂缝处取下一块胶泥块，在内衬与基面粘结层处看到有一层白色结晶物，这与烟囱外壁渗出的白色物体色泽一致。



(图2：积灰平台处胶泥裂缝图片)

4、案例解析

把取下的耐酸胶泥样块用水冲洗洁净，放在阳光下晾晒一段时间后发现，样块表面又有一层白色结晶物析出，与在烟囱内析出的结晶物一致。这种结晶物为何会大量的透过防腐内衬层，在内衬层与烟囱混凝土内壁处及外壁上都析出这种结晶物呢？这可能与防腐蚀所采用的内衬材料结构是否致密有关。基于耐酸胶泥的结构疏松，孔隙率大，表面粗糙，其吸水率和吸湿性就很大，因此脱硫后湿烟气中的酸水液会被内衬层吸收；同时基于脱硫后烟囱内壁可能出现的正压区，这样饱和湿烟气中酸水液会轻易地渗透过烟囱的密实性较差的耐酸胶泥层，甚至会渗透到烟囱的混凝土筒体，由于脱硫后的饱和湿烟气中的酸水液体腐蚀性极强，这样整个防腐蚀屏障就失效了。这种腐蚀性液体，一是可能耐腐蚀层和混凝土基础结构中的某些物质反应结合而生成结晶物；二是烟气中可能也存在一部分脱硫工艺中生成的硫化物。综合以上情况，我们认为从技术上和实际应用情况来看，耐酸胶泥应用于脱硫后的湿烟囱上可行性是值得怀疑的，至少说是要慎重考虑的。

关于水玻璃类材料的选用，在《工业建筑防腐蚀设计规范》(GB50046-2008)中已有明确规定：常温介质作用时，宜选用密实型水玻璃类材料；当介质温度高于100度时，不应选用密实型水玻璃类材料。经常有稀酸或水作用的部位，应选用密实型水玻璃类材料。这也就说明在脱硫后的烟囱运行中如果存在介质温度变化(事故和直排，或湿烟气)的情况，则不应选用水玻璃类材料，因为在实际烟囱运行中均会存在高温与低温交替共存的情况，从而导致不论是轻质型水玻璃类材料或密实型水玻璃类材料，均不能满足这种有高、低温的工况条件；其二是在脱硫后湿烟囱的实际工况中，恰恰是有大量的稀酸或水作用的腐蚀性环境，根据标准是应选用密实型水玻璃类材料的(在介质温度不高于100度情况下)，而不是轻质型耐酸胶泥，因为后者比前者的抗渗透性差。

基于耐酸胶泥工艺特性，即厚浆成膜的施工工艺在凝结固化过程中应力过大会产生不规则纹裂，在吸水情况下，由于耐酸胶泥与基面膨胀系数相差过大（4.3见相关数据），在烟囱内的正压及高温作用下这种纹裂会进一步扩张，耐酸胶泥层内外表面的膨胀系数不一致可能会导致脱层甚至剥离的可能。烟气中的液体也会直接接触到烟囱混凝土筒体，在材料吸水后防腐层的保温效率大大下降，一般结构中不再设保温层，这样就会加速对基础造成破坏，这种情况的存在也就更加恶化了耐酸胶泥层对温度冲击的抵抗作用。另外在热烟气通过裂缝渗透到基础表面时，使不同区域的基础表面的温度有梯度差，而耐酸胶泥在干态时的保温效果较好，从而可能会导致在受直接烟气高温作用下的区域局部出现耐酸胶泥层的“外拱”现象，最后会导致脱落，这种“外拱”情况在一些采用玻璃砖作内衬防腐工程中也有出现。

而在实际工程应用中，上述几种情况可能会是相互作用的，会形成恶性循环而加剧了耐腐蚀的失效，最后会出现开裂、脱层的情况，也包括腐蚀性气液的外泄，上图中的现象是很好的说明了该种情况。

之后我们参照了有关资料，并与有关设计单位进行了有效的沟通，结合现场实际情况认为耐酸胶泥从技术上不适合湿烟囱的应用环境，具体分析如下：

4.1 施工困难带来的质量隐患

这类材料在实际施工时，对环境的要求和人员的操作水平要求较高，施工时要求温度以 $5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 为宜，低于 5°C 或高于 30°C 时要经过厂家现场技术员调整配合比后才能施工。夏秋季时间，大部分施工时环境温度都在 30°C 上下波动，并且温差较大，需要经常调整配合比。尤其在雨水较多、湿度较大的南方地区，同时在高达180-240米高的烟囱上，施工难度极大。

同时在施工过程中也极易受温差应力影响，尤其是在炎热的夏季，白天、晚上的温差会较大，白天上午与下午的温差也较大，这样在上午太阳晒到半边烟囱筒体，下午晒到另外半边，这样筒体的受热程度就不一样，温差引起的胀缩就不一致，这就对在不同季节施工时，要工人控制好温差的作业风险，这难度是可想而知的。

4.2 高载荷风险

虽然该类材料的密度较小（约0.6-1.0间），但总体用量较大，而厂家要求施工后的厚度约为8-10cm，这样折算下来每平米材料的用量约50KG，如果烟囱基础不好，尤其是旧烟囱改造时，强度远远达不到要求。假设对一个防腐面积达近万平米的烟囱防腐工程而言，采用耐酸胶泥方案在现有烟囱内壁将增加约480t载荷（而当烟囱通湿烟气后充分吸水情况下，烟囱所增加的负荷远远超过480t的载荷）。施工中需将如此重的物料通过施工吊笼逐级输送至180-240m高，势必增加施工中的安全风险。因为电厂老烟囱一般为传统单筒式烟囱，钢筋混凝土筒壁与排烟筒未脱开，砖砌排烟筒分段支承牛腿并荷载分段传给钢筋混凝土筒壁，内衬耐火砖或陶土砖，这种基面其附加承载能力有限，不允许采用荷载较大的防腐材料，只能采用轻质且不吸水的防腐材料。另外即使强度可以满足要求，但在施工中，设备的载荷能力也是一个关键的安全要素，有待于进一步考虑核对。而一般老电厂在加装FGD后，场地较紧，运输道路和烟囱底部通道狭窄，大量物料输送将带来工期延误风险。

4.3 温度冲击

当烟囱在FGD正常运行时，烟囱内部温度大约在 $45^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ ，烟气为饱和湿烟气。但当FGD事故状态或是设备停运时，烟囱内部温度将在短时间内升至 $140^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ ，原来的饱和湿烟气将以原烟气状态通过锅炉烟囱进行排放。烟囱烟气的不规则排放，使烟囱内壁防腐层材料处于急冷急热和干湿交替状态下运行，这就对材料的耐温度冲击提出了要求。水玻璃类耐酸胶泥材料的热膨胀系数为 $0.03 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，而混凝土的膨胀系数为 $7 \sim 10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，耐酸砖为 $5 \sim 7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。在长期高低温干湿交替作用下，由于胶泥成膜时就会产生纹裂，胶泥吸水率高产生的容重变化，再加上耐酸胶泥材料与基础（混凝土或耐酸砖基础）的热膨胀系数相差较大，这样在受温度冲击的内应力作用下会使内衬层纹裂进一步扩大进而发生开裂甚至脱层等情况，而事实上我们也观察到了

由于温度冲击原因而产生的这些不规则裂纹及裂缝。

4.4 耐腐蚀性的局限性

以水玻璃的作为粘合剂的耐酸胶泥有一个重要特性，是其耐强酸的特性远大于其耐弱酸的特性，在长期烟气的作用下（包括在露点下的酸液），可能胶泥层表面会逐渐受到侵蚀而影响粘接效果，而如果湿烟气中含有氟化物，则对水玻璃材料的腐蚀将是致命的；另外由于材料的多孔性特点，而这些孔也是非封闭性的，因此在烟气作用下，会逐渐扩散渗透到基础，使基础受到腐蚀破坏。根据国家的设计标准的要求，水玻璃类耐酸胶泥是不适合用在脱硫烟囱存在的干湿(高,低温)交替工况条件。

4.5 高吸水性风险

根据材料生产厂家提供的说明，材料的体积吸水率在加热情况下一般约为10%，各个生产厂家的材料的吸水率均相近，根据这个数值，我们以平均密度为0.8计算推断，那吸水率近12.5%（以重量计算），那是一个相当高的吸水率，这是上文提及的材料选择原则相违背。而原因是因为耐酸胶泥料的结构疏松，孔隙率大，表面粗糙，不致密，从而注定其抗渗性很差。因这种厚浆成膜的施工工艺在凝结固化过程中应力过大产生不规则纹裂，在胶泥层吸水后，由于耐酸胶泥与基面膨胀系数相差过大，在烟囱内的正压及高温作用下裂纹会进一步扩张，甚至开裂进而可能与基面剥离，因此烟气中的酸性液体也会直接渗透接触到烟囱混凝土筒体，从而防腐失效，另外在材料吸水后防腐蚀层的保温效率大大下降，也同时结构中不设保温层，可能对基础造成破坏，并且吸水后整体烟囱载重能力是另一种安全隐患。

4.6 其它

由于材料的化学特性，采用水玻璃为粘合剂，可修补性较差，包括在施工过程中或使用中的维修；另外据施工公司的反应，在实际施工和应用操作中，极易产生施工人员的中毒情况。

5、结语

在最近笔者还获悉在江苏一电厂由北方某一胶泥生产厂家施工的烟囱内衬，在不到一个月的时间就有大面积脱落，究其是材料的粘结性能差还是因固化过程中应力过大而剥离现还不得而知，据现场施工人员反映在现场施工的人员还会有不同程度的不适表征。

综上所述，我们从技术角度上认为采用耐酸胶泥做脱硫后的烟囱内衬风险是很高的，这类材料如用作非脱硫后烟囱的内衬倒是一种不错的材料，因此业主、烟囱设计人员及材料供应商对脱硫后烟囱防腐内衬材料选择耐酸胶泥出现这一系列问题都是要正视的事情。

1、概述

耐蚀玻璃纤维增强塑料 (FRP) 衬里 (lining) 作为现在最一般的防腐蚀方式已在多个领域得到广泛应用。在我国对工业建筑物、设备、工业化学品储槽、废水池等采用耐蚀FRP衬里, 其设计、施工的国家 and 行业规范中都作了相应的原则规定, 其应用也得到了急速地发展, 因而在耐蚀衬里领域, FRP衬里发挥了其威力。

耐蚀FRP衬里的基体树脂可采用不饱和聚酯树脂、环氧树脂、呋喃和酚醛树脂等, 但由于腐蚀环境的复杂化, 要求耐酸、耐碱, 耐溶剂性同时也要满足耐热性80~120℃的要求, 进一步伴随着这样的防腐蚀装置大型化, 作为综合性能优良的环氧乙烯基酯树脂 (VE) 的衬里材料的适应性也被用户接受和认同, 是目前国内外防腐蚀衬里用的主要原材料。VE作为耐蚀FRP衬里用基材, 在一般的热固化性树脂中, 是最优秀的树脂, 耐蚀性, 固化性, 粘结性, 强韧性, 耐热性等在现场使用中能够充分发挥其性能。

2、衬里的基本概念

用有机耐蚀材料包覆金属面进行防腐蚀操作时, 可用三种方法, 油漆 (painting)、涂层 (coating)、衬里 (Lining)。一般认为, painting是在200 μm以下的薄膜, 除了防锈、防蚀外还有为了美观的目的; Coating是有着500 μm左右的高耐蚀性的涂层, 对于磨损和浸透很困难; Lining的包覆厚度从1000 μm到10mm, 完全可以隔断腐蚀环境。但是coating也能开发成“重防腐蚀”涂料 (heavy duty), 包覆厚度有300~1000 μm, 耐久性也提高, 如现在市场上的重防腐蚀树脂玻璃鳞片涂料或树脂玻璃鳞片胶泥, 这样coating和lining并没有明确的界限。

painting在常温时使用较多, 但耐热涂料等是个例外。因此为了防腐蚀, 金属 (或混凝土) 面做耐蚀层衬里是必要的。

3、有机包覆材料的防腐蚀机理

为了防止金属的腐蚀, 自古以来, 都是采用涂料包覆。其防腐蚀机理是: 用有机涂膜包覆金属面, 隔断了水、O₂、离子等对金属的侵入。据此, 金属面上形成局部电流的阴阳两极, 被有着高电阻的有机涂膜将其隔开, 减少了腐蚀电流, 结合除锈颜料的极化效应, 这样可以来防止金属腐蚀。涂膜的防蚀功能除涂膜本身的分子结构、颜填料等配伍剂外, 与金属面接触的紧密性, 使膜厚受到很大的影响。


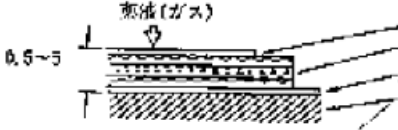




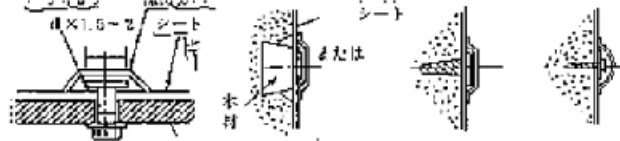
因为有机包覆材料是电的不良导体, 在水中不会溶出离子, 因此与金属的腐蚀机理不同。而各种化学品 (气体、蒸汽、药液) 侵入包覆材料, 就会产生化学和物理变化, 这相当于金属的腐蚀机理。因而选用对化学品“惰性”的有机包覆材料就显得非常重要了。

这种侵入由化学品种类、状态, 有机包膜材料的组成、分子结构不同而呈现多样性。另外, 暴露在严酷的腐蚀环境中除了化学变化外, 还有热老化, 由空气引起的自身氧化, 紫外线老化等综合引起的腐蚀。

4、防蚀衬里的断面结构形式

衬里包覆, 如图4-1所示, 有着多种的断面结构, 树脂包膜和基底金属粘合的情况也不同。图中a-e的情况, 基底金属 (被衬里体) 喷砂除锈 (表面清理) 后, 用底漆涂布后, 再用液状树脂按规定的厚度包覆形成包膜。如使用纤维增强材料, 则形成FRP包膜, 一般把这种工艺称为FRP衬里。

图4-1 防蚀衬里的断面结构形式

a. 涂层		涂层 被衬体
b. FRP 衬里		表面涂层或表面毡 FRP层(毡、布复合) 专用底涂 被衬体
c. 玻璃丝 衬里		表面涂层 玻璃丝衬里层 专用底涂 被衬体
d. 树脂胶 泥黏合		表面涂层 树脂胶泥黏合层 专用底涂 被衬体
e. 砖衬里		表面树脂胶泥灰缝 耐酸砖 树脂胶泥结合层 专用底涂 被衬体
f. 塑料板 衬里		焊缝口 塑料板衬里层 黏合剂层 被衬体
g. 松动 衬里		

分别用不同树脂作为基材，将玻璃纤维、碳纤维等增强材料复合的结构，如图中b。

液状树脂可单独或与增强材料一起复合固化，对于合成树脂的衬里，玻璃丝，无机填充料等与树脂混合得到的衬里料，又分别称为积层衬里如图中c、树脂胶泥衬里如图中d。

图中f，基底金属喷砂清理后，用粘结剂涂布于塑料板使其粘结。而混凝土槽，由于混凝土自身多数会发生裂纹，粘结的衬里会随混凝土的裂开而裂开，因此把此工艺称为非粘结工艺。

图中g，一般称为松动衬里，用螺钉固定的话，也称为螺钉固定衬里。

5、FRP衬里

5.1 特点

FRP衬里是主要用液状树脂和增强纤维等粘结被衬里体形成耐蚀FRP，因为用的是热固性树脂，因此无论

在常温，或任何情况加热固化都是可能的，加热之后，交联密度增大，耐蚀性也提高。实际使用上耐热性可达120℃，最高150℃。酚醛，呋喃，环氧、UP、VE等树脂都可以采用。FRP衬里有以下特点：

- 1) 机械强度有被衬里体承担（强度设计容易）。
- 2) 被衬里体能够选择价格便宜的材料（当被衬里体对耐蚀性没有要求时）。
- 3) 结构、组成，厚度的可设计性（能够对应的适材、适所）。
- 4) 现场能够常温固化，在现场无论何时都能施工。
- 5) 施工时没有必要昂贵的设备。
- 6) 修补容易。

但在另一方面与整体FRP单独使用时不同，FRP衬里是包覆于被衬里体（金属、混凝土等）的界面基底之上，由于与基底的粘结性差异，向环境剂界面的渗透扩散，起泡，剥离，膨胀系数差等，有热应力发生。随着热应力的产生，裂纹就成为防腐蚀的重要问题。为了与此相对应，衬里用基材的多样性选择（粘结性，耐药性）随之产生，其中VE作为耐蚀性、粘结性、韧性，常温固化性方面优良的材料进行了评价。

5.2 设计上的注意点

在我们现行的防腐蚀设计、施工等规范中，对耐蚀材料的基本性能要求，有了比较详尽的规定。但单靠这些数据要完成工况条件比较复杂的防腐蚀衬里设计是远远不够的，设计人员可能要作更深的考虑，才能达到完美的防腐蚀衬里设计效果，下面描述的内容或许对你设计时的综合考虑带来有益。

5.2.1 粘结特性

对于FRP衬里，防腐蚀衬里和被粘结体的粘结强度是控制衬里耐久性的重要因素之一。一般来说，耐蚀性优良的衬里与被粘结体之间的粘结是不好的。被粘结体（金属或混凝土）由于表面状态不同，即使同样进行VE-FRP衬里工作时，也应分别使用底涂层来进行表面处理，以提高粘结性。我们把此操作称为Primer（底涂）。Primer控制着衬里的是否成功，多数已成为生产厂家的技术秘密（know how）。

VE的粘结性优良，而与之配套的专用底涂层（如Fuchem-810）的使用，则更能够提高粘结性能。

5.2.2 FRP衬里的热膨胀系数和热应力

从渗透扩散理论而言，衬里层越厚越好，致密而强度高。但作为固化后的衬里材料来考虑就未必如此，因为FRP的膨胀系数是金属、混凝土的2~3倍！

当环境和操作温度发生变化，则在FRP衬里和基底（金属、混凝土等）的界面会产生应力，如果此应力超过了两者之间的粘结力，就会发生FRP衬里的剥离、起泡等现象。

化学设备的金属表面上形成的FRP衬里，从运行开始到运行终止的这段时间，温度将会发生变化。由于温度变化，沿着FRP衬里面发生的热应力 δH (kgf/cm²) 可以下式来表示：

$$\delta H = \Delta T \cdot (\alpha_R - \alpha_{SS}) E / (1 - \nu^2) = \Delta T \cdot \Delta \alpha \cdot E$$

这里，E：拉伸弹性模量；

ΔT ：温度差（随温度变化）；

$\Delta \alpha = \alpha_R - \alpha_{SS}$ ：FRP和低碳钢之间的膨胀系数差；

ν ：泊松（pission）比。

现在我们可来估算一下，在70℃运行的FRP衬里储槽，运行终止、温度下降到20℃，FRP衬里产生的应力：

假设：拉伸弹性模量1000kgf/mm²，线膨胀系数 $\alpha_R = 2.50 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ ， $\alpha_{SS} = 1.19 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ ， $\Delta T = 50^\circ\text{C}$ ，FRP和低碳钢之间的粘结强度（剪切）为25.0 kgf/cm²。则 $\delta H = 1.31 \times 10^{-5} \times 50 \times 1000 \text{kgf/mm}^2 = 65.5 \text{kgf/cm}^2$ ，设FRP厚为3mm，则衬里端面发生应力为 $65.5 \text{ (kgf/cm}^2) \times 0.3 = 19.6 \text{ (kgf/cm}^2)$ 。粘结强度（剪切）比此高得多，因此

不必担心会剥离。如果FRP厚为4mm，则从理论上可判断衬里层使用后将发生剥离、脱壳等现象。

FRP衬里和混凝土基面之间的情况也可仿照上述公式来进行估算。

5.2.3 化学介质的渗透和扩散系数的推定

不仅限于FRP衬里，所有的有机衬里材料一接触到液态化学介质、水、气体即会扩散至材料内部，在一定时间后透过一定深度。关于扩散有Fick公式，作为理想的扩散公式，多数时候可求得扩散系数的大概值。扩散系数表示衬里材料对介质的吸收速度，是判断防腐蚀衬里使用寿命的一个重要因素。

厚度 l 的衬里试样与液体接触 t （小时）后的重量增加为 M_t （mg或 mg/cm^2 ），到达平衡状态时的重量增加为 M_∞ ，当是理想扩散时，则扩散系数 D （ $\text{cm}^2/\text{小时}$ ）的关系式如下：

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{m=0}^{\infty} \frac{8}{\pi^2 (2m+1)^2} \exp\{-D(2m+1)^2 \pi^2 t/l^2\} \dots \dots (1)$$

浸渍初期式为：

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{l^2} \right)^{1/2} \dots \dots \dots (2)$$

图4-2的吸水曲线 M_t 对 $t^{1/2}$ 作图，从初期的斜率能够求得扩散系数。图4-3所示为多种VE和间苯系UP的扩散系数 D 和温度的关系。

一般情况下，衬里层厚度对扩散系数没有影响，如图4-4；介质温度对扩散系数的影响，基本符合阿论尼乌斯（Arrhenius）公式，如图4-5；而介质浓度的大小与扩散系数有关系，如图4-6和图4-7。

因此扩散系数愈小，衬里层愈厚，化学介质的扩散受到妨碍，衬里层的防腐蚀性可以想象能长期得到保持。

5.2.4 水蒸汽扩散和粘结力

不仅限于FRP衬里，有机衬里一面显露在高温下，而金属面却处于较底温度下，则热扩散现象有利于浓度扩散，促进液体向衬里的渗透，水或水蒸气最易渗透，冷凝于金属和衬里间的粘结面，妨碍了FRP的粘结，而容易产生气泡。

我们称这种现象为温度梯度下的渗透扩散。水和蒸汽中，一般众知的水蒸气扩散。图10-1-19所示为粘结力和温度梯度的关系。图中的数字为金属面的温度和衬里面的温度，温度差愈大，短时间的粘结力就愈低。

Menges等推出下式：

$$L = l^2/6D + \tau (P_B \cdot \delta_N)$$

这里 L ：衬里的寿命；

l ：衬里的厚度；

τ ：衬里不剥离时间；

P_B ：起泡内部的压力；

δ_N ：垂直拉伸剥离应力

从此式显示出，衬里的寿命由膜厚，扩散系数和基底的粘结力决定。

对于FRP衬里，水蒸气扩散和粘结力控制了衬里的寿命，希望衬里厚度增加，同时使用扩散系数小的材料，并且保温，使温度梯度变小，这样就提高了粘结力。

5.2.5 内应力的产生和松弛

FRP衬里用耐腐蚀树脂在固化时伴有放热、蒸发、冷却、聚合等过程，各种热固性树脂或多或少会引起收缩。这时，如果FRP衬里层与基层的粘结力小于树脂固化产生的收缩应力，那就会发生FRP衬里层的剥离；如果粘结力很大，就能阻止界面上的收缩。但产生的内应力可能要引起FRP衬里表面龟裂。

有学者对环氧树脂进行了线膨胀系数 α_r 、玻璃化温度 T_g 和动态粘弹性（储藏弹性率） E 的测定，内应力可以用下列的计算式进行估算

$$\delta = \int_{25}^T \epsilon E (\alpha_r - \alpha_2) dt$$

由于线膨胀系数是在铝板上进行测定的，因此 α_2 为铝板的线膨胀系数。

目前，高耐蚀、低收缩、粘结力好的防腐蚀材料一直是各材料生产厂家致力于重点开发的领域，而Fuchem-891是这类树脂的典型代表。

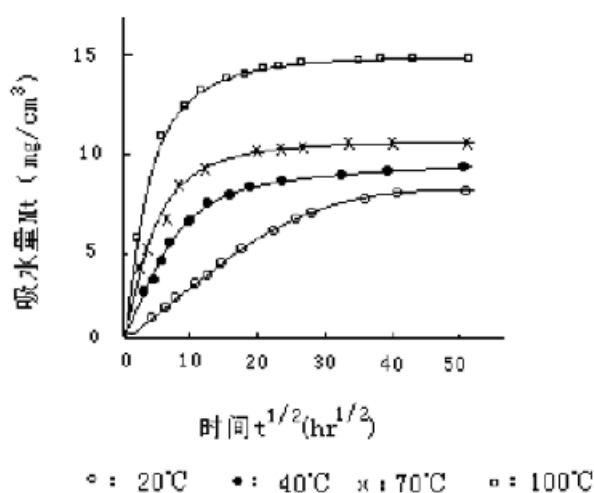


图4-2 双酚A型VE浇铸体吸水曲线

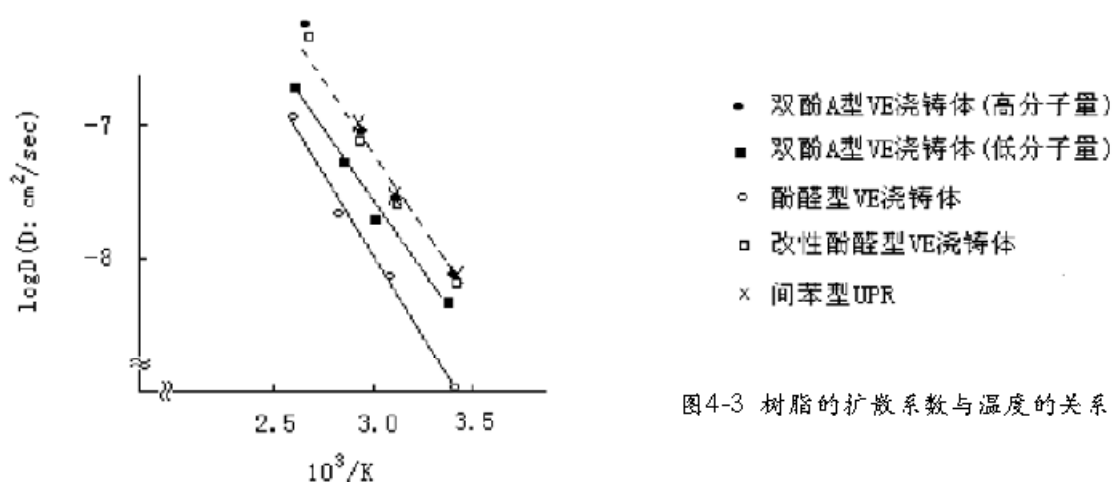


图4-3 树脂的扩散系数与温度的关系

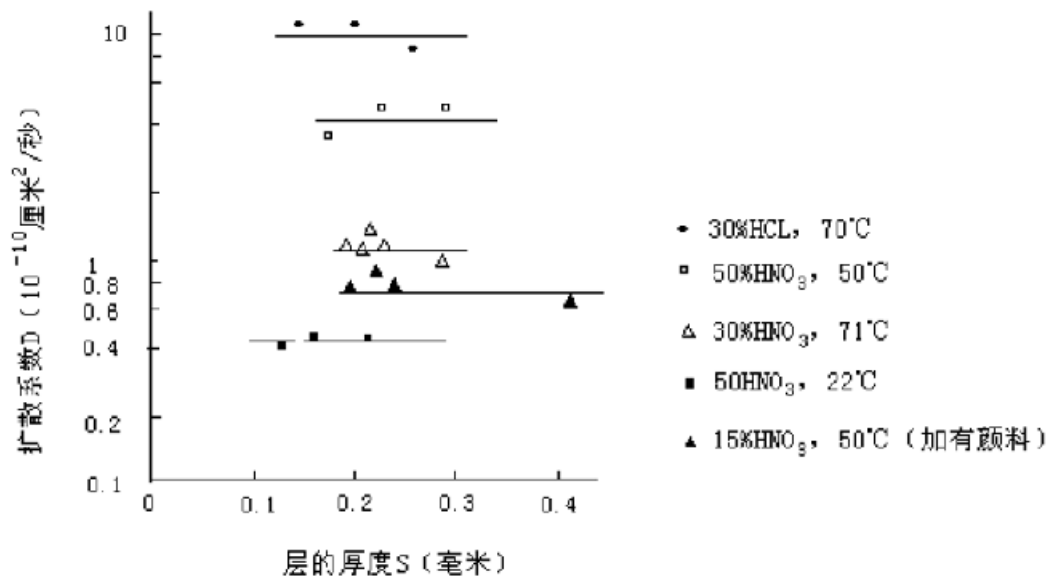


图4-4 UPR层厚度与扩散系数的关系

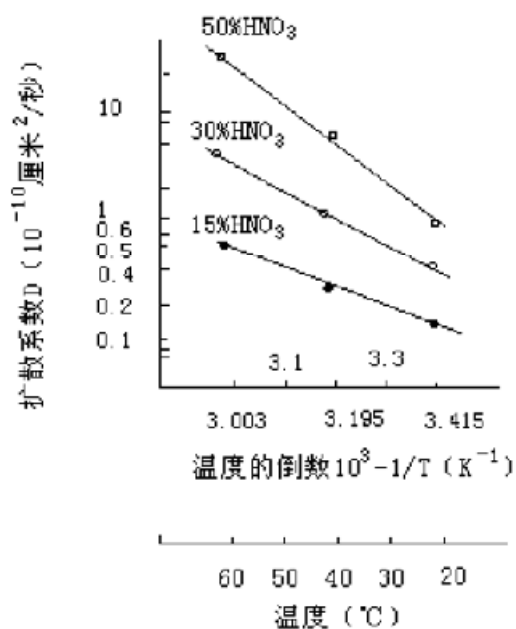


图4-5 硝酸在UP中的扩散系数与温度关系

5.3 施工上的注意点

我们用混凝土表面的树脂衬里为例。

各种树脂衬里的具体施工操作规程，可在现行的GB50212和HGJ-229中找到，本文不再细述。施工时环境条件可能产生的变化以及基层表面出现的各种复杂情况，使我们的业主（发包方）、设计和施工（承包方）和材料供应方三家要密切配合，并需要及时处置施工中出现的的问题。

5.3.1 耐腐蚀材料的选择

选什么衬里材料的前提取决于工况条件：

- 1) 被衬里体的设计构思和施工品质（按相关国标要求）；

- 2) 耐蚀性具体目标, 如化学品的基本性质、相态, 其使用温度及变化、浓度及变化等;
- 3) 在衬里现场施工时可能的气候条件;

根据实验室耐蚀性试验 (按相关国标要求)、现场挂片试验或已有的材料使用经验积累, 选取技术可靠、经济合理、施工可行的耐腐蚀树脂、增强纤维和填料是目前通常之做法。

5.3.2 被衬里体的结构检查

就被衬里体本身而言, 可能造成FRP衬里失败的原因, 除了养护期不够、被衬里体强度低等以外, 主要有下面的问题:

- 1) 混凝土被衬里体地下部分与土壤接触的表面, 防潮层或防水层没有设置。因为混凝土结构并非完全不透水结构, 而树脂涂层面的混凝土底基一旦受潮, 粘接性能就会下降。
- 2) 混凝土被衬里体不平整, 用水泥砂浆层找平, 而没有在界面采取提高结合力措施;
- 3) 浇混凝土用模板以及剥离剂的选定, 原则上模板设定为木制模板, 用于其表面的剥离剂最好是没有油性的。当采用装饰板和钢模板整理混凝土表面, 由于底漆不同, 有时会引起粘接不良, 因此要尽量避免使用。在不得不使用的情况下, 混凝土整个表面有时需要进行喷沙或者打磨等处理。

如何在一个已造成的“既成事实”上, 进行被衬里体的FRP衬里, 已成为各家施工企业的技术秘密 (know how), 业主能找到这样的施工者是非常幸运的。

5.3.3 被衬里体的表面要求

混凝土被衬里体的表面处理要求及达到的目标, 已在现有的规范中有明确表述, 底基混凝土的表面必须是:

- 1) 清洁, 无浮浆、油脂、异物等。有“浮浆、油脂、异物”, 会影响树脂衬里材料的粘接性能和使用寿命。
- 2) 干燥, 坚固。干燥不充分, 会造成树脂衬里粘接不良。所谓“坚固”, 是指树脂衬料的干燥或者硬化收缩以及使用过程中的温度变化引起膨胀或收缩, 粘接界面要有能够承受应力的强度。
- 3) 平整, 无空穴、气泡痕迹、突起物。所谓“平坦”, 是指无高低差、蜂窝、大的凹凸等。

5.3.4 施工前对混凝土面的点检

一个有丰富经验的施工操作者, 除了应该掌握各种不同树脂衬里的习性之外, 对具有共性之混凝土结构物, 在衬里施工前, 应进行全面、细致的检查, 并及时解决存在的问题而不给衬里施工留下隐患, 表5-1罗列了25个可能遇到的点检项目。

5.3.5 点检后的处理方法

5.3.5.1 修补材料。

在点检中发现有问题时, 以用体积变化小的修补材料进行处理为标准;
 修补材料可使用以下材料;
 最终使用哪种材料, 由发包单位和施工单位协商决定。

- 1) 聚合物水泥砂浆
- 2) 聚合物水泥胶泥
- 3) 树脂胶泥
- 4) 密封料
- 5) 混凝土接缝用粘接剂
- 6) 水泥砂浆
- 7) 快速凝水剂
- 8) 其他、具有与1) ~7) 相同性能的材料。

表5-1 施工前混凝土面的点检项目

No.	项 目	方 法	基 准
1	强度	施密特锤	大于所需表面强度
2	表面干燥度	水分表 聚乙烯片法	按规范
3	碱度	PH试纸	无
4	漏水、渗水	目测	
5	浮浆	刮刀	
6	异物、突起物	目测	
7	泥浆、灰尘等		
8	模板剥离剂	滴水试验	不沾手
9	油漆、油脂等		
10	浮起	用锤子敲击	按规范和图集
11	裂缝	裂缝表	
12	蜂窝	目视	
13	高低差、模板错位		
14	模板木接孔		
15	裂缝、缺口	目视	按规范和图集
16	冷接缝		
17	穴、气泡痕迹		
18	共裂防止措施	目视	事先协商
19	防水层		
20	接缝		按规范和图集
21	凸角、凹角部位		
22	异质部件的安装部位		
23	格子设置部位	对照设计图、确认	必要尺寸
24	测水平	水平仪	按规范
25	接缝材料、修补材料	材质确认	事先协商

说明:

a) 根据工程所需的树脂衬里, 上面的项目要求程度各有不同, 因此项目、基准除了规范有规定外, 其他的则需要由发包单位和施工单位事先协商。

b) “强度”不够, 混凝土难以承受因树脂衬里的干燥、硬化收缩或者使用时的温度变化引起的粘接面上产生的应力, 因此会造成因母材被破坏而剥离的现象。用施密特锤测定表面强度, 强度要超过所需表面强度。

c) “表面干燥度”不够, 有时会造成树脂衬里粘接不良。特别是在结露的情况下, 由于气候的变化, 会产生再结露, 因此在施工树脂衬里前要注意。检查干燥度的方法除了使用市场销售的水分表外, 还有贴塑料布的

方法。按照作业开始时间，用胶纸带将1m大小的塑料布贴住（四边密封），然后放置，时间要超过预定涂敷的树脂衬里的底漆干燥所需时间，在这段时间内，要确认塑料布里面没有结露。

- d) “碱度”高，根据材料的不同，有时会影响硬化，造成剥离现象。
- e) 有“漏水、渗水”，树脂衬里的粘接力下降，容易造成剥离现象。
- f) “浮浆”的存在是由于底漆没有充分发挥效果而造成剥离。用刮刀等工具将混凝土表面刮一下，确认不容易刮开。
- g) “异物、突起物”往往影响衬里的均匀性和良好的工艺性。
- h) “泥浆、灰尘等”，由于底漆没有充分发挥效果，容易造成剥离。
- i) “模板剥离剂”以及“油漆、油脂等”一旦粘附，会造成底漆的弹性和粘接不好。如果水滴不扩散而积成小水滴的话，那么可以判断有油。
- j) “起壳”会造成树脂衬里剥离。用测试锤或者敲击棒轻轻击打表面，确认声音不闷。
- k) 有“裂缝”容易造成漏水和树脂衬里的共裂。用间隙表测量其宽度，协商处理办法。
- l) “蜂窝”使树脂衬里底基表面没有强度，而且容易造成树脂涂敷不均匀。
- m) “高低差、模板错位”难以确保均匀的衬里厚度，而且容易产生树脂衬里的裂缝和针孔，影响美观。
- n) “模板木接孔”有时会造成漏水、渗水现象。
- o) “裂缝、缺口”容易造成衬里涂膜不均匀。
- p) “冷接缝”容易直接造成漏水。
- q) 有“空穴、气泡痕迹”，表面没有强度，也容易产生针孔。

5.3.5.2 强度不够

针对强度不够的原因，采取以下措施：

- (A) 保养不够：延长保养时间直至达到所需强度。
- (B) 其他：刮掉或者凿掉脆弱部分，根据需要用修补料进行修补。

说明：

- (1) 在使用普通水泥时的用于树脂衬里的标准保养时间大致如下：
- (2) 夏季：2个星期
- (3) 春秋季：3个星期
- (4) 冬季：4个星期
- (5) 虽然设定了保养时间，但是强度仍有部分不够时，最好进行（B）处理。
- (6) 虽然保养充分，但是整体上强度不够时，由发包单位和施工单位协商。

5.3.5.3 表面干燥不够

底基混凝土的表面干燥不够的时候，进行以下处理：

- (A) 使其充分风干。
- (B) 根据需要，用排风机或者烘干机强制干燥。

说明：

- 1) 根据使用的树脂料的不同，所要求的干燥程度有所不同，但是一般最好没有潮湿的颜色。
- 2) 强制干燥时仅限于保养到所需强度为止。
- 3) 在使用烘干机时不要让火焰直接碰到混凝土表面

5.3.5.4 碱度

清洗混凝土表面直到碱度不对树脂料构成危害为止。

5.3.5.5 漏水、渗水

使用快速凝水剂止水。

说明:

- a) 最好在外侧 (衬里面的反侧) 设置防水层。
- b) 止水方法要根据漏水、渗水的程度, 处理方法有所不同, 因此由发包单位和施工单位协商。

5.3.5.6 浮浆

用喷沙、打磨、钢丝刷等去除。

5.3.5.7 泥浆、灰尘等

用钢钎、钢丝刷、扫帚、吸尘器、压缩空气、高压水洗等仔细清扫。

5.3.5.8 模板剥离剂、油漆、油脂

根据粘附程度, 用以下任一方法, 或者多种方法并用进行处理。

- (A) 用热水、蒸气等冲洗。
- (B) 用溶剂、洗洁净等去除。
- (C) 用喷沙、打磨、钢丝刷等刮掉。

说明:

- 1) 油脂等表面粘附容易产生树脂衬料剥离。
- 2) 刮得太深时, 可以用修补料修补。

5.3.5.9 起壳

根据起壳程度, 进行以下任一处理:

- (A) 凿掉或者刮掉后用修补料修补。
- (b) 在反面注入树脂。

5.3.5.10 裂缝

根据裂缝的宽度、深度、产生原因、使用条件等, 进行以下任一处理:

- (A) 表面涂敷工艺。
- (B) 胶泥浇注工艺。
- (C) 密封料填充工艺。
- (D) 其他

说明:

- 1) 所谓“表面涂敷工艺”, 是指在裂缝处涂敷修补料的方法。
- 2) 所谓“胶泥浇注工艺”, 是指用环氧树脂等胶泥修复裂缝的方法。
- 3) 所谓“密封料填充工艺”, 是指主要用弹性密封料填充, 吸收基体活动的方法。
- 4) “其他”是由发包单位和施工单位协商。

5.3.5.11 蜂窝

凿掉没有所需强度的部位, 或者进行以下任一处理:

- (A) 填充修补料。
- (B) 蜂窝又深又大时, 将其周围的混凝土凿掉, 设置模板, 涂敷混凝土接缝用粘接剂, 然后浇混凝土。

5.3.5.12 高低差、模板错位

在判定高低差、模板错位的程度影响树脂衬料的涂敷和性能时, 进行以下处理:

- (A) 用研磨机、砂轮磨掉高低差部分, 尽可能使平面的高低一致。
- (B) 必要时涂修补料, 使周围的平面光滑。

5.3.5.13 模板木接孔

在除掉木片、泥土、灰尘后仔细清扫, 填充修补料, 然后使周围的平面光滑。

5.3.5.14 裂缝、缺口

用修补料修补缺损部位。

5.3.5.15 冷接缝

冷接缝在进行V形或者U形切割后填充修补料。

在进行V形或者U形切割时, 使用金刚钻割刀, 施工时要千万注意不使周围产生裂缝。

5.3.5.16 空穴、气泡痕迹

根据空穴、气泡痕迹的程度, 进行以下处理:

- (A) 有表面强度时, 保持原样, 填入修补料。
- (B) 表面强度不够时, 将其刮掉, 然后填入修补料。

5.3.5.17 异物、突起物

根据异物、突起物的程度进行以下处理:

- (A) 除去异物、用修补料回填。
- (B) 突起物用砂轮打掉。

5.3.5.18 无凸角、凹角的倒角时

无凸角、凹角的倒角时或者太小时, 一下面的处理为标准:

- (A) 凸角部位用砂轮打磨到一定大小。
- (B) 凹角部位用修补料进行倒角。

6、结语

一次成功的耐蚀玻璃纤维增强塑料衬里施工, 需要综合考虑各种因素, 需要业主、设计、施工等方面的密切配合; 而衬里设计是否合理、材料选择是否恰当、前道混凝土或碳钢被衬体的品质高低等因素是树脂衬里施工取得成功之先决条件。

摘要: 本文就常见的工业污水处理池中的防腐蚀工艺进行了总结, 包括对材料的选择和施工工艺, 同时也对各类常见防腐失效的原因从材料选型及工艺选择、基体要求等方面进行分析与总结。

关键词: 工业污水 防腐蚀 工艺 失效 探讨

1、前言

随着国民经济的迅速发展, 大量新的工厂、矿山得以投产运行。由于工艺原因, 会产生大量的工业污水和废水, 原来相当数量的厂矿企业会直接向自然界排放, 而这些未经处理的工业污水或废水均含有大量的腐蚀性或有害性化学物质, 不仅污染了自然环境, 同时对人类自身健康产生了巨大的威胁, 严重影响了可持续发展进程。为保护环境减少污染, 国家通过立法要求对工业污水进行处理, 不能未经处理而直接排放, 因此许多厂矿均采用先进环保工艺, 新建或重建了污水或废水处理设施, 对工业污、废水进行合理、有效的处理, 达标后排放。

许多厂矿厂家也先后采用了先进环保工艺, 新建或重建了污水或废水处理设施, 但因为防腐蚀材料选型、防腐方案设计及土建等多重因素, 出现一些废水池防腐蚀失效案例, 主要问题体现为开裂、脱层、鼓泡、碳化、严重变色等, 有局部问题, 也有整体失效的, 下面就这些问题我们对废水池防腐原因及工艺选择作一探讨。

2、防腐蚀材料与工艺及常规出现问题

在污水处理池中, 由于污水中含有大量的腐蚀性介质, 如含有废酸、氧化性化学品等, 对以混凝土为基础的处理池其腐蚀性是较大的, 未经防腐蚀处理的砼处理池, 一般情况下, 2-3个月就会出现池表面的损坏、强度下降明显。因此, 必须对混凝土基础的处理池进行防腐蚀处理, 下面就分别介绍几种目前国内比较常见的防腐蚀处理方法及可能出现的问题。

2.1 玻璃钢衬里

这是最常见的防腐蚀处理方法, 它是利用玻璃纤维增强塑料(俗称“玻璃钢”或“FRP”)结构在混凝土基础上形成一层防护, 玻璃钢衬里具有整体性、抗渗性好和造价合理的特点, 同时选用适当的防腐蚀树脂就能够达到良好的防腐蚀效果。在玻璃钢衬里防腐蚀工法中, 一般采用玻璃纤维加玻璃纤维短切毡或表面毡的复合结构, 厚度一般在1-3mm之间。

2.1.1 树脂的选择

一般情况下许多厂家和工程公司均会选择环氧树脂, 因为环氧树脂具有来源广、成本合理、耐腐蚀性能优良、收缩率低的特点, 但是环氧树脂本身也有其化学组成等各方面的局限性, 下面就分别一般述说:

- 1) 在常规的常温或室温防腐蚀施工工艺中, 环氧树脂的固化体系一般情况下会采用胺类固化体系, 其固化原理是利用胺基团上的活泼氢与环氧基反应而最后交联, 形成三维网状结构, 但这个交联结构很容易在酸性的介质作用下分解, 导致三维交联结构的解体而引起防腐蚀的失效, 所以胺类固化的环氧树脂的耐酸性是较差的, 尤其在大于40℃或者更高的作用温度环境中; 选用室温下固化环氧树脂的热变形温度(HDT)一般情况下较低, 均在60-70℃之间, 因此也不能耐更高的温度, 推荐使用温度不能超过75℃; 表2.1中列出了环氧树脂的耐腐蚀性能:

表2.1 环氧树脂耐介质的浓度和温度

化学介质	浓度 (%)	温度 (°C)	化学介质	浓度 (%)	温度 (°C)
硫酸	20	66	盐酸	20	60
硫酸	70	40	盐酸	36	35
氢氟酸	10	20	醋酸	10	66
氢氧化钠	30	40	苯	-	25
苯酚	-	66	氨水	稀	66
甲醛	<40	50	双氧水	29	20

- 2) 采用环氧树脂材料，由于选用胺类固化体系的环氧树脂的养护周期较长，客观上要求有较宽裕的施工期限，更重要的是：采用的胺类固化剂的毒性较大，对施工人员的身体危害极大。
- 3) 一般工程中采用的6101 (E-44) 的粘度较大，尤其是在冬天室温或北方施工时，树脂已凝结成固体或半固体状，给现场施工等带来了极大的不便，所以一般采用非活性稀释剂（如丙酮、二甲苯等）的添加以降低树脂的粘度以方便施工，但这会给环境和施工质量带来负面的影响，这些溶剂极易挥发、气味非常具有刺激性，在给现场施工人员造成身体上的伤害的同时，也造成了环境的污染，并容易起火或发生爆炸。更为重要的，是由于挥发性的非活性稀释剂的挥发造成了固化物的不致密，势必影响玻璃钢的抗渗性，从而导致耐腐蚀效果的下降。
- 4) 环氧树脂（包括以环氧树脂为主要成份的其它防腐材料）的耐候性相对较差，而众所皆知，一般情况下，污水池均是室外的，尤其在一些高原地区，长期受太阳光紫外线的曝晒，涂层或防腐蚀结构极易受到这方面因素的影响而最后失效，表现为粉化等情况。

所以，目前在国外已经很少采用环氧树脂用于防腐蚀工程制作了，一般情况下会采用环氧树脂改性的乙烯基酯树脂，乙烯基树脂正逐渐成为防腐蚀材料的首选材料。环氧乙烯基酯树脂是由环氧树脂与甲基丙烯酸通过开环加成化学反应而制得。它保留了环氧树脂的基本链段，又具有不饱和聚酯树脂的良好工艺性能，而这些特殊的化学结构赋予了乙烯基树脂较环氧树脂更好的工艺特性、耐腐蚀性和耐候性。目前常规的双酚A型乙烯基树脂的室温固化收缩率为3%左右，而我们推出的一低收缩891乙烯基树脂的收缩率<1%，较环氧树脂的线收缩率也低，这种树脂更具有高耐蚀性、与填料良好的浸润性的特点，尤其适合胶泥的制作或者玻璃钢内衬制作。目前，在国内我们利用环氧乙烯基树脂在各种电子工厂（如中芯国际等）、化学工厂（金光纸业等）均有成功的应用案例。

另外我们推荐一种高性能的芳烃型树脂（902），这是一种特种不饱和聚酯树脂，含有较多的苯环结构，它在硫酸和硝酸的情况下的性能尤为突出，902树脂较常用的环氧树脂具有低毒、更好的工艺性的特点外，更具有与环氧树脂相比的低成本。

表2.2 891环氧乙烯基酯树脂耐介质的浓度和温度

化学介质	浓度 (%)	温度 (°C)	化学介质	浓度 (%)	温度 (°C)
高氯酸	10	65	氯化钾	100	100
草酸	100	100	硫酸铜	ALL	100
盐酸	32	65	次氯酸钠	15	65
铬酸	20	40	氢氧化钠	10	75
氢氟酸	10	49	氢氧化钠	50	85
硝酸	35	40	氨水	25	55
硫酸	70	70	海水	-	90

表2.3 902芳烃树脂耐介质的浓度和温度

化学介质	浓度 (%)	温度 (°C)	化学介质	浓度 (%)	温度 (°C)
硫酸	<70	60	氨水	饱和	常温
硝酸	10	80	硝酸	<30	常温
盐酸	31	80	醋酸	<40	常温
氢氧化钠	40	60	硫酸铵	饱和	常温
醛化液	-	80	尿素	饱和	常温
氢氟酸	<30	25	盐酸	<37	常温
铬酸	<30	60	碳酸钠	饱和	常温

2.1.2 施工过程及要点

- 1> 封底层：在经过处理的基层表面，均匀地涂刷封底层，不得有漏涂、流挂等缺陷，自然固化不宜少于24 h。
- 2> 修补层：在基层的凹陷不平处，应采用树脂胶泥料修补填平，自然固化不宜少于24 h。
- 3> 间歇法树脂玻璃钢铺衬层的施工，应符合下列规定：
 - (1) 玻璃纤维布应剪边，涤纶布应进行防收缩的前处理。
 - (2) 先均匀涂刷一层铺衬胶料，随即衬上一层纤维增强材料，必须贴实，赶净气泡，其上再涂一层胶料，胶料应饱满。
 - (3) 固化、修整表面后，再按上述程序铺衬各层，直至达到设计要求的层数或厚度。
 - (4) 每铺衬一层，均应检查前一铺衬层的质量，不能有毛刺、脱层和气泡等缺陷。
 - (5) 铺衬时，同层纤维增强材料的搭接宽度不应小于50 mm，上下两层纤维增强材料的接缝应错开，错开距离不得小于50 mm。阴阳角处应增加一至二层纤维增强材料。
- 4> 连续法树脂玻璃钢铺衬层的施工，应符合下列规定：
 - (1) 平面、立面一次连续铺衬层数或厚度，以不应产生滑移，固化后不起壳、脱层为限。

(2) 铺衬时，上下两层纤维增强材料的接缝应错开，错开距离及阴阳角处做法同上。

(3) 固化后，再进行下一次连续铺衬层施工，达到设计要求的层数或厚度。

5> 树脂玻璃钢封面层的施工，应均匀涂刷面层胶料。当涂刷两遍以上时，待第一遍固化后，再涂刷下一遍。

2.1.3 虽然玻璃钢衬里在污废水池的防腐蚀工艺中作为一种很成熟的工艺形式，但也出现了大量的失效案例，这些失效案例部分是由于施工技巧有待于进一步提高外，更多是其它方面的因素，综合以往案例，我们进行了失效原因的总结与分析，除了对混凝土基础的防腐蚀施工基本要求外，还有以下因素：

1>在设计时，最好在接触混凝土层要采用短切毡或者表面毡层，以防止分层或者脱层的情况出现，同时在设计上符合“二次粘接”（Secondary bonding）的设计要求；

2>增强材料的选择，如在含氟介质的条件下，增强材料不应该选用玻璃纤维，此时应该选用有机纤维（涤纶、锦纶等）或碳纤维；在碱性介质作用情况下，应该选择耐碱性优异的纤维材料（如丙纶等）或者碳纤维等。

3>树脂材料的选择是失效的主要关键因素，一是要选择防腐蚀性能优异的乙烯基树脂；二是要尽量选择低收缩的乙烯基树脂。因在混凝土基础上施工中，要求树脂的收缩率不能太大，否则可能会导致在玻璃钢衬里工艺时，出现由于树脂的固化收缩造成的内应力而导致“脱壳”的现象，而引起防腐蚀失效。

4>虽然玻璃钢衬里一种经济实用的防腐蚀形式，但也有其应用局限性，一般情况下，在特大面积应用过程中，会有脱层等腐蚀失效的隐患，除非施工公司有一些“Know-how”技巧去解决实际问题；另外在些长期使用温度超过80℃的工况下，建议最好不要采用玻璃钢衬里形式；同时，如污水中含有大量的粉料冲刷作用情况下，玻璃钢衬里形式的适用性也要慎重考虑。

2.2 VEGF鳞片衬里

2.2.1 材料介绍

所谓的VEGF鳞片材料，就是将具有一定片径和厚度的玻璃鳞片，分别与高耐防腐蚀乙烯基树脂等混合，经专用机械配制而成的材料，VEGF材料有不同的工艺方式以供选择，包括涂刷、喷涂或者是浸涂等工艺。目前市场上存在一部分厂家为了成本上因素考虑选择环氧树脂作为树脂基体的。相对而言，乙烯基树脂鳞片材料的综合性能包括耐腐蚀性能和耐温性能均优于环氧鳞片材料，前几年很多厂家或工程公司出于不同的目的把环氧树脂鳞片材料当成乙烯基酯鳞片材料用而发生了很多防腐蚀案例失效，这是材料选型的问题。VEGF材料具有以下特点：

- 1) 耐腐蚀性能好：由于VEGF鳞片材料采用的基体树脂是高性能的乙烯基酯树脂，该类型树脂具有较环氧树脂更好的耐腐蚀性能；
- 2) 较低的渗透率：VEGF鳞片材料的抗水蒸汽渗透率比普通环氧树脂涂料高6-15倍，比普通环氧FRP高4倍；
- 3) VEGF鳞片材料具有较强的粘结强度，因而VEGF鳞片材料涂层不易产生龟裂、分层或剥离，附着力和冲击强度较好，从而保证较好的耐蚀性；
- 4) 耐温差（热冲击）性能较好：涂层中由于含有许多玻璃鳞片，因此消除了涂层与基材之间的线膨胀系数的差别，以避免由于温差等因素而造成的脱层情况。
- 5) 耐磨性好：VEGF鳞片材料在固化后的硬度较高，比普通醇酸漆高2-3倍，耐磨性较好，VEGF涂层在受外机械损伤时的破坏是局部的，其扩散趋势小，只需在该处作简单的处理即可进行修复，并不影响使用性能，具有修补性好的特点
- 6) 工艺性较好：由于VEGF鳞片材料的固体成份较高，可以一次性成较厚的涂层，对于一些工期较紧的工程项目，可以采用大面积无气喷涂的施工，最大限度的缩短工期。

所以综上所述，VEGF鳞片衬里不失为一种相对经济而有效的防腐蚀形式，VEGF衬里不仅可以提供有效的防腐蚀保障，更可以降低综合成本（包括材料成本和施工成本），同时也没有特别高的施工要求或难度，可以很

好的适用于一些玻璃钢不是特别适用的工况，如使用温度相对较高、大面积施工或含大量粉尘冲击的腐蚀环境。

2.2.2 VEGF涂层施工过程及要点

在工业污水处理池等混凝土基层上施工的方法及过程相当简单，具体的使用过程如下：

- 1) 基础混凝土要求养护期不少于28天，表面含水率应 $<6\%$ 。首先中和去掉表面的碱性物质，并之后利用喷砂或其它机械方法去除混凝土表面浮灰，清理干净后，然后用VEGF封闭底涂打底充分浸透，（很多公司没有这种材料，基面强度不够出现涂层剥离）；固化后施工VEGF底涂一两道，干后施工下一工序；
- 2) 用手工泥刀刮镘刮（镘刮每道厚1mm左右）或滚涂、刷涂、喷涂工艺，硬化后进行下层施工，直至达到规定厚度。一般在每涂1mm厚度时进行检测，以确认涂层是否有针孔及其它瑕疵；
- 3) 凹凸部位，适当增加厚度，或用FRP复合使用；用VEGF树脂罩面一至二道；

2.2.3如选用VEGF鳞片材料作为内衬材料时，在施工得当的前提下，防腐性能是可以保证的，但也出现了一些失效案例，主要是一些混凝土基础强度不够或者是对混凝土基础处理不得当而致。对选VEGF材料做防腐内衬时还要对下面的一些事宜加以注意，否则就会出现防腐失效。

- 1) 如混凝土基础强度不够，这对任何防腐蚀形式而言均是一种隐患，所以很有必要对基础进行补强处理，VEGF鳞片材料有配套的混凝土封闭底涂，在砼体上加刷2-3道封闭底涂，可大幅度的提高混凝土的强度，之后方可进行后续的防腐蚀施工。
- 2) 结合VEGF鳞片涂层与玻璃钢层的各方面特点，在一些特定工况场合下，我们可以在VEGF涂层上复合1-2层的FRP层，一是可以克服玻璃钢衬里的相对局限性；二是可以提高衬里的综合防腐蚀特性。

2.3 耐酸块材砌筑

但是在许多工业场合中，刚排放的污（废）水的腐蚀性能较强，温度较高（有的达 120°C ），或者固体粉粒的含量较高，如热轧车间的含酸废水（达到 180°C ），钛白粉生产中的含硫酸废水等更具有腐蚀性。在这种情况下，用玻璃钢衬里或者VEGF衬里就不能解决这种既要求耐高温耐腐蚀，又要求耐磨耗的情况，这种腐蚀条件下一般用耐酸块材砌筑的方式来解决。选用的耐腐蚀块材有耐酸砖、各类耐腐蚀石材（如花岗石、石英石等），这些耐腐蚀块材的基本成份是二氧化硅，具有优良的耐酸性能，同时由于结构致密，吸水率小，耐磨耗性好。表3.1中耐酸砖的部分耐腐蚀情况。

表3.1 耐酸砖的腐蚀性能

化学介质	浓度 (%)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	化学介质	浓度 (%)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)
硫酸	98	70	尿素	任意	沸点
硝酸	任意	低于沸点	氯化钠	任意	沸点
盐酸	37	70	甲醛	任意	沸点
氢氧化钠	20	70	丙酮	100%以下	沸点
醋酸	任意	低于沸点	硫酸铵	任意	沸点

2.3.1 施工过程及要点

- 1> 铺砌块材时，基层的表面应均匀涂刷封底料，待固化后再进行块材的铺砌。在某些情况下，基层上可采用玻璃钢隔离层，此时宜先涂刷一遍与衬砌用树脂相同的胶料，然后进行块材的铺砌。
- 2> 块材结合层厚度、灰缝宽度和灌缝或勾缝的尺寸，均应符合表3.2的规定。
- 3> 块材在铺砌前先进行试排，铺砌时的顺序应由低往高，先地坑、地沟，后地面、踢脚板或墙裙。阴

角处立面块材应压住平面块材，阳角处平面地材应盖住立面块材，块材铺砌不应出现十字通缝，多层块材不得出现叠缝。

表3.2 结合层厚度、灰缝宽度和灌缝或勾缝的尺寸

材料种类		铺砌 (mm)		灌缝 (mm)		勾缝 (mm)	
		结合层厚度	灰缝宽度	缝宽	缝深	缝宽	缝深
耐酸砖、耐酸耐温砖	厚度≤30mm	4~6	2~3	—	—	6~8	10~15
	厚度>30mm	4~6	2~4	—	—	6~8	15~20
天然石材	厚度≤30mm	4~8	3~6	8~12	15~20	8~12	15~20
	厚度>30mm	4~12	4~12	8~15	满灌	—	—

2.3.2块材的铺砌，还应符合下列规定否则也会出现防腐失效：

1. 耐酸砖和厚度≤30mm石材的铺砌，宜采用树脂胶泥揉挤法施工；平面上铺砌厚度>30mm石材，宜采用树脂砂浆座浆、树脂胶泥灌缝法施工；立面上铺砌厚度>30mm石材，宜采用树脂胶泥揉挤法砌筑定位，其结合层应采用树脂胶泥灌缝法施工。结合层和灰缝的胶泥或砂浆应饱满密实，块材不得滑移。
2. 立面块材的连续铺砌高度，应与树脂胶泥的固化时间相适应，砌体不得变形。
3. 当铺砌块材时，应在胶泥或砂浆初凝前，将缝填满压实，灰缝的表面应平整光滑。
4. 树脂胶泥的灌缝与勾缝，应在铺砌块材用的胶泥、砂浆固化后进行。
5. 灌缝或勾缝前，灰缝应清洁、干燥。灌缝与勾缝时，宜分次进行，缝应密实，表面应平整光滑。

三、应用举例

1> 在一目前国内最大的芯片集成电路制造厂的工业污水处理池中，含有一些废酸，其中包括一些氢氟酸，在这个工程中采用了891乙烯基酯树脂玻璃钢结构，已经运行4年，效果良好，其玻璃钢结构是2层04布再加一层表面毡的结构，总厚度约为2mm。

2> 在湖南一石油化学公司的工业废水处理池中，由于池的面积较大，同时废水又含有大量的烃类等化学介质，对化水处理池最后采取VEGF树脂鳞片材料结构，以确保整个防腐蚀内衬层的整体性和抗渗性，另外在砼基础上加衬一层04玻纤布。

3> 在浙江一家农药厂，排放的废水中含有一些三氟乙酸、硫酸等强腐蚀性的化学介质，同时刚排放的废水温度较高，部分达到90℃甚至更高，最后在有关专家的建议下，并结合外方在国外同类工厂的防腐蚀经验，最后选取耐酸砖衬里，勾缝用胶泥采用耐高温898乙烯基酯树脂胶泥，防腐蚀效果不错。

环氧树脂的特点:

- 1) 室温下常用胺类固化剂（一般用量在20%），其固化原理是利用胺基团上的活泼氢与环氧基反应而最后交联，但这个交联结构很容易在酸性的介质作用下分解，所以胺类固化的环氧树脂在室温下的耐酸性还是不错的，但在较高的酸度或较高的温度下的耐腐蚀性就不太理想；
- 2) 选用室温下固化环氧树脂的热变形温度（HDT）一般情况下较低，均在60-70℃之间，因此也不能耐更高的温度,推荐使用温度不能超过75℃；

环氧树脂耐介质的浓度和温度

化学介质	浓度 (%)	温度 (°C)	化学介质	浓度 (%)	温度 (°C)
硫酸	20	66	盐酸	20	60
硫酸	70	40	盐酸	36	35
氢氟酸	10	20	醋酸	10	66

- 3) 由于选用胺类固化体系的环氧树脂的养护周期较长，固化时间不低于12小时；
- 4) 更重要的是：采用的胺类固化剂的毒性较大，对施工人员的身体危害极大；
- 5) 常用的环氧树脂的粘度较大，尤其是在冬天室温或北方施工时非常不方便；为了降粘，会加入适当比例的非活性稀释剂（如丙酮等），丙酮极易挥发，而丙酮的气味非常具有刺激性，在给现场施工人员造成身体上的伤害的同时，也造成了周围环境的污染，并容易起火或发生爆炸。
- 6) 是由于丙酮等的挥发造成了固化物的不致密，势必影响玻璃钢的抗渗性，从而导致耐腐蚀效果的下降，尤其是电子工业（如PCB等）中的污废水处理中，由于工业废水中含有氟化氢等化学介质，而氟化氢介质的腐蚀形态主要是由于分子体积较小，而在聚合物中容易发生分子水平上的扩散或溶胀。

902树脂的特点:

- 1) 低的树脂收缩率，适合FRP、防腐蚀施工，可以较好的避免了FRP“脱壳”现象；
- 2) 常温下快速固化，一般30分钟表干，1小时后可以固化好，缩短工期，减少人工费用；
- 3) 常温下为适度粘度的流动性液体，较环氧具有更好的施工工艺性；
- 4) 不加任何溶剂，保证合理成本的同时，也可提高固化后的抗渗透性和耐蚀性，尤其是在耐硫酸介质和硝酸介质方面；
- 5) 加约6%左右的固化系统，可以较大幅度的降低综合制作成本；
- 6) 同时具有低毒的特点。

902芳烃树脂耐介质的浓度和温度

化学介质	浓度 (%)	温度 (°C)	化学介质	浓度 (%)	温度 (°C)
硫酸	<70	60	氢氟酸	<40	40
硝酸	10	80	醛化液	-	80
盐酸	31	80	铬酸	<30	60
氢氧化钠	40	60	硫酸铵	饱和	常温

摘要：钛白粉的应用领域非常广，是目前性能最好的白色颜料，而作为主要生产工艺（硫酸法）生产钛白的企业会遇到碰到很多复杂的腐蚀工况条件，做好防腐工作对这些企业而言至关重要。结合多年的防腐蚀工程应用经验基础，本文介绍了硫酸法生产钛白粉的企业常碰到的腐蚀工况条件和采取的相关防腐措施，可供相关钛白粉生产企业和防腐施工企业参考。

关键词：钛白粉；防腐蚀；玻璃钢；乙烯基树脂；VEGF；砖板；工程

1、前言

钛白粉学名二氧化钛，二氧化钛的相对密度最小，在同等质量的白色颜料中，二氧化钛的表面积最大，颜料体积最高，所以二氧化钛被认为是目前世界上性能最好的一种白色颜料，广泛应用于涂料、塑料、造纸、印刷油墨、化纤、橡胶、化妆品等工业。目前我国钛白粉行业蓬勃发展，生产技术成熟，生产规模也越来越大。钛白粉主要有硫酸法和氯化法两种工艺，目前国内绝大多数钛白粉企业的生产工艺都是硫酸法，硫酸法生产钛白粉的企业，常常会碰到高温浓硫酸，稀硫酸，钛液等腐蚀工况，很多设备还需要有搅拌，这一系列的工况条件会给各工段的设备和车间建筑造成严重的腐蚀。

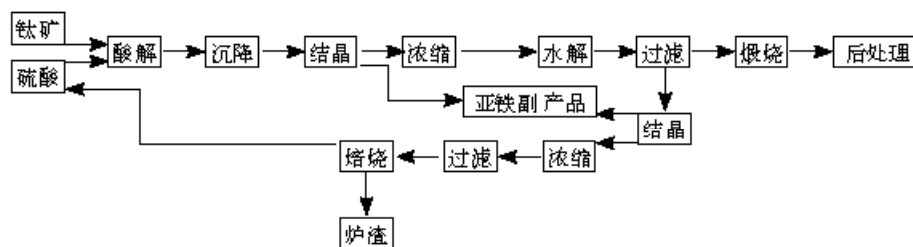
做好防腐蚀工作会延长设备和建筑的使用寿命，减少设备维护成本，保障了设备的运行完好，就保证了生产的连续性，提高了生产效率，提高了企业在市场中的竞争力。更重要的意义在于很多设备中存放的都是高温重腐蚀性化学原料。如果设备出现被腐蚀，力学强度降低，泄露等问题轻则造成轻度污染，重则有可能发生重大人身伤害的事故，所以做好防腐蚀工作有着重要的意义。

2、硫酸法工艺中的各防腐形式介绍

硫酸法的工艺复杂，生产流程长，工序较多。生产过程中对浓硫酸的需求较大，其设备、管件、车间建筑等需要的防腐部位较多，防腐形式也比较复杂。硫酸法工艺的主要流程如下：

- ①酸解：TiO₂原料的酸解。
- ②沉降：将可溶性TiOSO₄从固态杂质中分离。
- ③水解：水解TiOSO₄，形成不溶的水解产物TiO(OH)₂。
- ④煅烧：煅烧TiO(OH)₂除去水分，生产干燥的TiO₂。
- ⑤后处理：进行无机物和有机物包膜。

结合多年的防腐蚀工程经验，在硫酸法工艺中主要可应用到玻璃钢防腐、内衬耐酸砖板（花岗岩）、内衬乙烯基树脂鳞片胶泥、涂刷耐腐蚀涂料等防腐形式。下面就每一种防腐形式的特点做简单介绍：



2.1 玻璃钢防腐

玻璃钢是指以玻璃纤维或玻璃纤维产品为增强材料，树脂作为基体的复合材料。玻璃钢防腐包括金属或砼结构内衬玻璃钢防腐和整体玻璃钢设备，在土建防腐蚀中主要指内衬玻璃钢防腐形式，整体玻璃钢设备防腐在下文中再展开论述。

内衬玻璃钢防腐是最常见的防腐蚀处理方法，它是利用玻璃纤维增强塑料（俗称“玻璃钢”或“FRP”）结构在设备基础上形成一层防护，玻璃钢衬里具有整体性、抗渗性好和造价合理的特点，同时选用适当的防腐蚀树脂就能够达到良好的防腐蚀效果，在硫酸法工艺中一般应采用防腐蚀性能更可靠的环氧乙烯基树脂。乙烯基树脂是目前防腐蚀材料的首选材料，环氧乙烯基酯树脂是由环氧树脂与甲基丙烯酸通过开环加成化学反应而制得。它保留了环氧树脂的基本链段，又具有不饱和聚酯树脂的良好工艺性能，而这些特殊的化学结构赋予了乙烯基树脂较环氧树脂更好的工艺特性、耐腐蚀性和耐候性。

在玻璃钢衬里防腐蚀工法中，一般采用玻璃纤维加玻璃纤维短切毡或表面毡的复合结构，厚度一般在1-3mm之间。玻璃钢防腐具有以下特点：

- A、操作方面，便于施工，相对造价较低。
- B、防腐整体性好，抗渗透能力强。除了作为防腐内衬使用还可以配合衬砖防腐的隔离层使用。
- C、选用高性能乙烯基酯树脂，耐温耐蚀性能好。
- D、便于维修。

2.2 内衬砖板防腐

内衬砖板就是为使腐蚀介质与设备或建筑隔离，在金属或混凝土表面贴合一道或多道耐腐砖板。该结构形式具有较好的耐酸、耐高温性能的特点。

硫酸法工艺生产过程用到内衬砖板的腐蚀工况一般是要求耐高温、耐浓硫酸、有搅拌考虑耐磨损的部位，石材一般选用耐酸的石英石和花岗岩等天然石材。内衬砖板的层数可根据实际需要设计，在施工过程中，同层或上下层时应该错缝排列，二层以上的应避免叠缝。结合层根据不同的耐腐要求，一般选择乙烯基酯树脂或高密度钾水玻璃胶泥(KPI胶泥)。采用不同的胶泥材料有不同的施工要求和注意事项：

A、乙烯基酯树脂胶泥作为结合层的注意事项：

一般情况下，如采用耐酸砖和薄型石材，易用揉挤法施工；如采用平面厚型石材分量重，不易移动，易采用座浆法施工；立面石材砌筑时一般先可用胶泥采用揉挤法砌筑和定位，待胶泥达到一定强度后，再在结合层灌浆。灌浆时以每层石材一次连续浇灌为宜，浇灌高度以板材高度的2/3处比较好，可把浇灌缝与石材的板缝错开。分次浇灌有利于提高浇灌质量，减少树脂胶泥固化收缩，避免产生裂纹。

B、钾水玻璃胶泥作为结合层注意事项：

应尽量避免使辅砌的相邻部分在凝固阶段的灰缝受到震动，否则会产生微小裂缝或松动，垂直面也易成中空。因此施工时不推荐采用木槌敲打法，而推荐揉挤法。为了保证钾水玻璃材料的防腐蚀工程的可靠性，在辅砌块材时，应保证结合层和灰缝的密实程度，以保证强度高、抗渗性能优良的特点。在灌缝中严禁采用勾缝施工方法，勾缝工艺既不牢固，也不抗渗。辅砌立面块材时，应用直尺靠紧块材面，待水玻璃胶泥或水玻璃砂浆初凝不变形时取下。

但不论采用何种胶泥砌砖时，均应采用隔离层结构形式，隔离层结构形式可采用橡胶、玻璃钢或玻璃鳞片胶泥形式(VEGF)以及上述三种形式的复合。在此提一下VEGF玻璃鳞片胶泥。

VEGF玻璃鳞片胶泥是环氧乙烯基树脂中加入经过化学处理的优质玻璃鳞片，厚度仅3-8 μ 。在1mm涂膜中可有上百层平行的玻璃鳞片相互交叉排列，形成了独特的屏蔽结构，大大增强了树脂的抗渗透和耐蚀性能。并由此具有以下特点：

- 1) 有超低的渗透率；
- 2) 具有极高的粘结强度、高附着力和冲击强度；
- 3) 耐温差（热冲击）性能良好，因为因此消除了涂层与基材之间的线膨胀系数的差别，以避免由于温差等

因素而造成的脱层情况。

4) 一次性可达到较厚的涂层, 施工方便;

5) 相对于普通的环氧树脂基的鳞片胶泥, 具有更高的耐腐蚀性和耐温性能。

所以VEGF鳞片胶泥作为单独隔离层或与玻璃钢复合时, 很好的利用了VEGF材料与碳钢同步膨胀的性能, 作为基础材料可以适用于防止与基础的脱层, 同时也保证与上层防腐蚀的良好粘接。如在一些使用温度相对较高、大面积施工或含大量粉尘冲击的腐蚀环境时, 可建议采用VEGF鳞片衬里取代玻璃钢衬里或橡胶衬里, 如在一些混凝土池防腐蚀衬里等。

2.3 涂刷耐腐蚀涂料等防腐形式

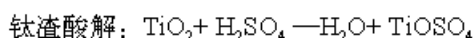
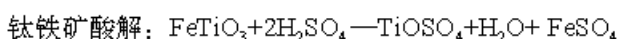
涂料防腐同样也一般分为常规防腐和重防腐。常规涂料防腐是在一般条件下, 对金属等起到防腐蚀的作用, 保护有色金属使用的寿命; 重防腐是指相对常规防腐而言, 能在相对苛刻腐蚀环境里应用, 并具有能达到比常规涂料防腐更长保护期。

硫酸法生产钛白粉的车间里面的墙面、顶面、梁、柱等高温硫酸酸雾对建筑腐蚀特别严重, 属于重防腐。该部位可以选择耐腐蚀抗渗透性能较好的VEGF乙烯基树脂玻璃鳞片涂料。其既能耐高温酸雾的腐蚀, 又能耐酸雾结露后浓、稀酸的腐蚀。VEGF专用底漆耐酸、耐碱性均优异, 适合用于混凝土和钢铁基层。其与钢铁基层附着力大于10MPa (国家规范要求不小于5MPa), 与水泥基层的附着力大于混凝土本身强度 (国家规范要求不宜低于1.5MPa)。VEGF涂层附着力强, 既能耐腐又具有较强的附着力, 不易脱层, 完全能够满足该工况条件的防腐。

3、硫酸法工艺中各主要工艺段的防腐蚀结构详解

3.1 酸解工序

酸解就是利用高温浓硫酸与矿物质或矿渣反应, 将矿物或矿渣中的钛、铁和其他金属转变成可溶的钛、铁和其他金属各自的硫酸盐。该工序包括的化学反应如下:



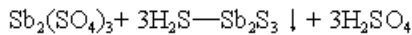
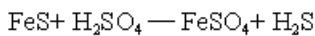
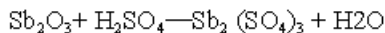
该工段酸解釜中主要的腐蚀介质和形态是高温浓硫, 及带有搅拌矿物料的磨耗。该工艺段的主要设备和基本防腐形式 (见下表)。

部位	腐蚀工况条件	防腐结构	选用材料及注意点
酸解釜	温度: 60-210℃ 介质: 浓硫酸、钛液、硫酸亚铁等固液混合。 压力: 常力 搅拌: 无	碳钢内衬耐酸砖防腐: 锅体锥部局部区域在设备制作过程中搪δ=5mm厚的铅作防腐隔离层, 其它部位采用3mm自硫化丁基橡胶板作为隔离层, 或采用2mmVEGF鳞片胶泥+1mm玻璃钢隔离层+水玻璃胶泥贴合2层耐酸砖	隔离层: 胶泥: VEGF-1高温鳞片胶泥 FRP隔离层树脂: 898HT乙烯基树脂 结合层: 胶泥: KPI高密度钾水玻璃 砖板: 65厚非釉面耐酸砖 另搪铅局部区域不再贴合FRP, FRP应将铅层搭边宽50mm以上。
酸混合槽	100℃, 浓硫酸	碳钢设备衬砖板: 碳钢+内衬玻璃钢或衬橡胶作为隔离层+水玻璃贴合耐酸砖	隔离层树脂: 898HT耐高温树脂 结合层: KPI高密度钾水玻璃

3.2 沉降工序

沉降工序的目的是将溶液中的Sb的氧化物和Sb的硫酸盐反应生成难溶的Sb₂S₃。Sb₂S₃在分子絮凝剂的作用

用下最终干沉淀下来，与可溶的硫酸氧钛分离。然后将酸解钛液放入沉降槽，加入高分子絮凝剂或FeS 后静置沉降，沉降温度为60℃，沉降工艺中的反应为：



该工段主要的腐蚀介质是稀硫酸，硫酸盐，絮凝剂溶液的腐蚀等。很多设备带有搅拌，需要考虑防腐材料的耐磨性能。该工艺段的主要设备和建筑防腐结构（见下表）。

部位	腐蚀工况条件	防腐结构	选用材料
沉降槽	温度：70℃以内 介质：30%硫酸、硫酸钛、硫酸亚铁等固液混合物。 压力：微压力 搅拌：无	池壁： 内衬乙烯基树脂玻璃鳞片胶泥2毫米VEGF中温鳞片胶泥（1道底漆+2道胶泥+1道面漆） 或内衬乙烯基树脂5布7油FRP 池底： 乙烯基树脂贴合1层耐酸砖板树脂玻璃钢隔离层+树脂砂浆结合层贴合耐酸砖板	鳞片胶泥： VEGF-2鳞片胶泥 或 树脂： 854乙烯基酯树脂
絮凝剂配置槽/絮凝剂稀释槽	温度：50℃以内 介质：絮凝剂、改性剂，水。 压力：常压 搅拌：有	碳钢内衬玻璃钢：5布7油FRP	树脂： 854乙烯基酯树脂

3.3 结晶工序

结晶有冷冻结晶和真空结晶两种，主要目的是将溶液中的硫酸亚铁结晶沉淀分离出来。该阶段主要考虑的是钛业腐蚀和硫酸亚铁盐的腐蚀。另外结晶器要考虑真空环境，带有搅拌的腐蚀工况。该工艺段的主要设备和建筑防腐结构（见下表）。

部位	腐蚀介质	防腐结构	选用材料
结晶器	温度：50℃ 介质：30%硫酸，FeSO ₄ ·H ₂ O。 压力：（真空度-0.1MPa） 搅拌：有	碳钢内衬耐酸砖板防腐： 基础+玻璃钢作为隔离层 + 乙烯基树脂胶泥结合层贴合耐酸砖	树脂： 854乙烯基酯树脂
结晶钛液槽	温度：50℃ 介质：钛液和FeSO ₄ ·H ₂ O混合物。等效于20%硫酸。 压力：常压 搅拌：无	碳钢内衬耐酸砖板防腐： 碳钢+内衬乙烯基树脂玻璃钢作为隔离层 + 树脂胶泥结合层贴合耐酸砖 或 鳞片胶泥： 1层底涂+2层胶泥+1层面漆	树脂： 854乙烯基酯树脂 鳞片胶泥： VEGF-2中温鳞片胶泥
晶种储槽	温度：70℃以内 介质：硫酸氧钛溶液，等效于30%硫酸。 压力：常压 搅拌：无	混凝土内衬玻璃钢防腐： 5布7油乙烯基树脂玻璃钢衬里	树脂： 854乙烯基酯树脂

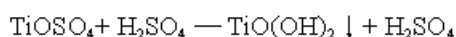
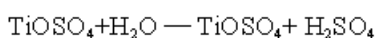
3.4 钛液的过滤和浓缩工序

过滤作用是进一步除去钛液沉降中难以被除尽的胶体等杂质，一般采用板框压滤机进行严格的精滤。浓缩是采用真空蒸发，将钛液的浓度提高到水解所需的要求。该工艺段的主要腐蚀介质是各种浓度的钛液，该工艺段的主要设备防腐情况（见下表）。

部位	腐蚀介质	防腐结构	选用材料
板框供料槽	温度：60℃内 介质：钛液，等效于30%硫酸。 压力：常压	碳钢内衬2mmVEGF乙.烯基树脂 玻璃鳞片胶泥衬里	胶泥： VEGF-2中温鳞片胶泥
滤液槽	温度：60℃内 介质：钛液，等效于30%硫酸。 压力：常压	砼内衬2-3mm 乙.烯基树脂玻璃 钢内衬 或 内衬2mmVEGF乙.烯基树脂玻璃 鳞片胶泥衬里	树脂： 854乙.烯基酯树脂 鳞片胶泥： VEGF-2中温鳞片胶泥
钛液贮槽， 计量槽	温度：60℃内 介质：钛液，等效于30%硫酸。 压力：常压 搅拌：无	碳钢内衬2-3mm 乙.烯基树脂玻 璃钢内衬 或 碳钢内衬2mm VEGF-2鳞片胶泥 衬里	树脂： 854乙.烯基酯树脂 鳞片胶泥： VEGF-2中温鳞片胶泥
浓钛液 预热锅	温度：100℃以内 介质：硫酸氧钛溶液，等效于 30%硫酸。 压力：常压 搅拌：有	碳钢+内衬高温树脂玻璃钢 或 衬橡胶作为隔离层+KPI高密度 钾水玻璃贴合花岗岩	树脂： 898HT高交联密度乙.烯基树脂
淡液贮槽， 计量槽	温度：90℃内 介质：钛液，等效于30%硫酸。 压力：常压 搅拌：无	碳钢+内衬2-3mm 乙.烯基树脂玻 璃钢内衬 或 碳钢内衬2mm VEGF鳞片胶泥 衬里	树脂： 854乙.烯基酯树脂 鳞片胶泥： VEGF-2中温鳞片胶泥

3.5 水解工序

钛液的水解工艺是将二氧化钛从液相（钛液）重新转变为固相的过程。通过控制加热的速度，使钛液按照需要的水解速度发生水解反应，生成水和二氧化钛粒子。



该阶段的腐蚀介质主要是偏钛酸和稀硫酸，温度较高，有搅拌。该工艺段的主要设备防腐形式主要有以下几种：

部位	腐蚀介质	防腐结构	选用材料
水解料浆缓冲槽/水解浆料储槽	温度: 60摄氏度 介质: 偏钛酸, 25%硫酸 压力: 常压 搅拌: 有	碳钢+内衬2-3mm 乙烯基树脂玻璃钢内衬 或 碳钢+内衬2mm VEGF-2鳞片胶泥衬里	树脂: 854乙烯基酯树脂 鳞片胶泥: VEGF-2中温鳞片胶泥
水解槽	温度: 115℃ 介质: 钛液, 等效于30%硫酸 压力: 常压 搅拌: 有	碳钢内衬花岗岩防腐: 碳钢+2mm玻璃钢隔离层+树脂胶泥贴合花岗岩	树脂: 898HT 高交联密度乙烯基酯树脂
泥浆贮槽	温度: 70℃ 介质: 10%硫酸, 酸渣等 压力: 常压 搅拌: 有	碳钢内衬花岗岩防腐: 碳钢+2mm玻璃钢隔离层+树脂胶泥贴合花岗岩	树脂: 890乙烯基酯树脂
木粉混合槽	温度: 40℃内 介质: 钛液、木屑(含20%硫酸) 压力: 常压 搅拌: 有	碳钢内衬花岗岩防腐: 碳钢+2mm玻璃钢隔离层+树脂胶泥贴合花岗岩	树脂: 854乙烯基酯树脂
稀稀水预热槽	温度: 90-100℃ 介质: 工艺水 压力: 常压 搅拌: 无	碳钢+内衬2mm VEGF-2鳞片胶泥衬里	鳞片胶泥: VEGF-2中温鳞片胶泥

部位	腐蚀介质	防腐结构	选用材料
漂白浆料缓冲槽	温度: 60℃ 介质: 偏钛酸、23%硫酸 压力: 常压 搅拌: 有	碳钢+内衬2-3mm乙烯基树脂玻璃钢衬里	树脂: 854乙烯基酯树脂
偏钛酸预热槽	温度: 75℃ 介质: 偏钛酸料浆 压力: 常压 搅拌: 有	碳钢+内衬2mmVEGF乙烯基树脂玻璃鳞片胶泥 或 碳钢+ 2-3mm854树脂玻璃钢衬里	鳞片胶泥: VEGF-2 中温鳞片胶泥 树脂: 854乙烯基酯树脂
盐液高位槽	温度: 60℃ 介质: 磷酸钾、硫酸镁等盐类溶液 压力: 常压 搅拌: 有	碳钢+内衬5布7油乙烯基树脂玻璃钢衬里	树脂: 854乙烯基酯树脂
盐液配置槽	温度: 50℃ 介质: 磷酸钾、硫酸镁等盐类溶液 压力: 常压 搅拌: 有	砼+内衬5布7油乙烯基树脂玻璃钢衬里	树脂: 854乙烯基酯树脂
偏钛酸预热槽 一洗打浆槽 二洗打浆槽 混合罐 密度控制槽 漂白罐	温度: 50℃-80℃ 介质: 偏钛酸, 少量其他硫酸盐溶液。 压力: 常压 搅拌: 有	碳钢+内衬2mmVEGF乙烯基树脂玻璃鳞片胶泥 或 碳钢+2-3mm乙烯基酯树脂玻璃钢衬里	鳞片胶泥: VEGF-2 中温鳞片胶泥 树脂: 854乙烯基酯树脂

3.6 偏钛酸净化工序（吸片，水洗，漂洗，盐处理，过滤）

该工序的主要目的是除去水解得到的偏钛酸浆液中含有的少量其他金属盐类杂质和稀硫酸等杂质。该工艺段的主要设备防腐形式（见上表）。

3.7 煅烧及后包膜处理

煅烧的目的是出去水和二氧化钛中的水分。该工艺段的主要防腐部位（见下表）。

部位	腐蚀介质	防腐结构	选用材料
包膜槽/包料浆料贮槽	温度：70℃ 介质：二氧化钛悬浮液 压力：常压 搅拌：有	碳钢+内衬2至3毫米乙烯基树脂玻璃钢衬里	树脂： 854乙烯基酯树脂
包膜剂制备槽	温度：70℃ 介质：硫酸锆溶液，等同30%硫酸。ph=1-2。 压力：常压 搅拌：有	碳钢+内衬2mm VEGF乙烯基树脂玻璃鳞片胶泥衬里 或 碳钢+2-3mm乙烯基树脂玻璃钢衬里	鳞片胶泥： VEGF-2 中温鳞片胶泥 树脂： 854乙烯基酯树脂
稀碱液制备槽	温度：65℃ 介质：25%NaOH溶液 压力：常压 搅拌：有	碳钢+5布7油乙烯基树脂玻璃钢衬里（玻璃钢最表面最好选用2层碳纤维作为增强材料）	树脂： 879耐碱乙烯基酯树脂
稀硫酸配置槽	温度：65℃ 介质：25%稀硫酸溶液 压力：常压 搅拌：有	碳钢+内衬5布7油乙烯基树脂玻璃钢衬里	树脂： 854乙烯基酯树脂

3.8 车间的楼面、墙面和地坪

钛白粉生产中的各工段对墙面、露面、梁柱的腐蚀介质主要是硫酸酸雾结露的腐蚀，而地坪和楼面的腐蚀介质除了常规硫酸酸雾的腐蚀，还要考虑浓硫酸、钛液、碱液等原料的滴漏腐蚀和车辆等运输设备的重压、磨损。处于室外的建筑除了考虑耐腐蚀，还要考虑耐候性。一般建筑防腐结构（见下表）。

部位	腐蚀介质	防腐结构	选用材料
楼面，墙面，梁柱	常温，硫酸酸雾、SO ₃ 结露后稀硫酸	涂料： 1底2面 玻璃钢： 3布5油	涂料： VEGF系列涂料 树脂： 854乙烯基酯树脂
地坪，楼面	常温，硫酸、钛液、碱液、SO ₃ 结露后稀硫酸等	耐酸砖地坪： 乙烯基树脂玻璃钢隔离层+树脂砂浆结合层贴合耐酸砖	树脂： 854乙烯基酯树脂

4、整体玻璃钢设备防腐

随着玻璃钢原料树脂防腐性能的不不断提高，目前采用硫酸法工艺生产钛白粉的很多厂家逐渐用整体玻璃钢设备替代原来的碳钢或混凝土结构内衬防腐的形式，而选用优良高端乙烯基酯树脂制作的整体玻璃钢的设备基本做到了一劳永逸，避免了反复维修的烦恼。

玻璃钢耐温和耐腐蚀性能取决于制作玻璃钢防腐层的基体树脂和防腐蚀树脂，一般情况下国外厂家会整体

选择一种材料（包括结构层和防腐蚀树脂），而目前国内一般会针对不同的情况而选用不同的材料以节约成本，因此整体玻璃钢设备中防腐蚀树脂的选择则是设备最后防腐蚀性能的关键。结合多年在钛白粉行业的应用实践和工程案例，一般情况下会首先考虑乙烯基酯树脂，随着近几十年的发展，乙烯基酯树脂已经向专业化功能化发展，为了做到物尽其用和可靠经济的原则，应针对不同的工况环境，选用合适的树脂。下面列举了针对硫酸法工艺中不同设备的工况，可选用的乙烯基树脂，具体（见下表）。

设备名称	运行工况	防腐蚀树脂
酸解尾气装置、酸解尾气管、支烟道、烟囱	温度：70-210℃， 介质：95%水蒸气，1%硫酸，3%SO ₂ ，升华硫 压力：微负压	耐高温898HT树脂
煅烧尾气管/复喷洗涤塔	温度：160℃内 介质：等效于30%硫酸的硫酸沫，水蒸气，微量SO ₂ \SO ₃ 压力：-3000Pa	耐高温898HT树脂
废酸大气冷凝器	温度：50-120℃内 介质：少量等效于70%硫酸的硫酸沫，水蒸气，少量硫酸亚铁 压力：小于1000Pa	耐高温898树脂
煅烧尾气烟囱	温度：100℃内 介质：等效于30%硫酸的硫酸沫，水蒸气，微量SO ₂ \SO ₃ 压力：小于2000Pa	耐高温898树脂
絮凝剂储槽/絮凝剂配置槽	温度：60℃ 压力：常压 介质：絮凝剂溶液，等效于30%的稀硫酸 搅拌：有	854乙烯基酯树脂
精钛液储槽/滤液槽	温度：50℃ 介质：10%-15%硫酸氧钛溶液，等效于30%的稀硫酸 压力：常压 搅拌：有	854乙烯基酯树脂
浓钛液搅拌槽	温度：50℃ 介质：10%-15%硫酸氧钛溶液，等效于30%的稀硫酸 压力：常压 搅拌：有	854乙烯基酯树脂
硫酸铅贮槽	温度：50℃ 压力：常压 介质：硫酸铅溶液，酸性 搅拌：无	854乙烯基酯树脂
盐酸贮罐	温度：常温 压力：常压 介质：工业浓盐酸（31%） 搅拌：无	854乙烯基酯树脂
浓钛液高温槽	温度：50℃ 压力：常压 介质：硫酸氧钛溶液 搅拌：无	854乙烯基酯树脂
铝酸钠制备槽	温度：50℃内 压力：常压 介质：偏铝酸钠，小于15%碱 搅拌：有	879乙烯基酯树脂 防腐层纤维： 选用有机纤维或碳纤维。

5、结束语

总之，硫酸法生产钛白粉的工艺复杂，工序众多，腐蚀工况复杂，需要采取的防腐形式也非常多，这就要求从事设计的人员需要经验丰富，考虑周全，做到防腐设计方案既可靠又经济易行。所选材料要优先选用生产技术先进，实力雄厚的厂家的产品，保障材料质量稳定可靠。防腐工程施工交给资质达标，经验丰富，管理严格的队伍，才能做到质量有保证，安全有保障；生产企业员工在的生产过程中也要严格按照设计的生产工艺操作，爱护好设备，只有对设计、材料、施工和使用运行等都要提出非常严格的要求，环环把关，才能确保做好防腐工作。

摘要：详细阐述了尿素造粒塔的腐蚀机理进行探讨，就其中的内外侧的防腐蚀形态进行了总结，并就此针对性的进行了防腐蚀材料的推荐及设计，尤其是玻璃鳞片胶泥。

关键词：尿素造粒塔；防腐蚀；鳞片胶泥；乙烯基树脂；涂料；玻璃钢

1、前言

造粒塔是化肥生产过程中制造粒状化肥（如尿素、硝铵）的大型钢筋混凝土构筑物。其结构重要由以下几部分组成：主体塔身、操作间、刮粒漏斗、集料漏斗。

尿素造粒塔为直立圆筒型钢筋混凝土设备。直径20m，高65m，在高5.8m位置有一刮料平台。温度140℃的熔融尿素从距平台50余米高的造粒喷头喷下。熔融尿液液滴在降落过程中，被从塔下壁百叶窗进入而由塔上壁排出的空气冷却，凝结成 $\Phi 1.8\text{mm}$ 左右的小颗粒。落到平台上的颗粒尿素温度约60—70℃，随即被旋转的刮料机刮板刮入平台中部钢制的小料槽，由槽下皮带输送机运往散装仓库。

它是粒状化肥生产中的主要设备之一，具有使用温度高、介质腐蚀性强、连续运转周期长、维修难度大等特点。多年来，一直是困扰化肥生产的难点问题。本文就在各高性能材料在化肥造粒塔中的成功应用经验基础上，进行充分的总结，以供设计单位和生产厂家参考使用。

2、造粒塔内侧的腐蚀机理

干燥尿素对混凝土无腐蚀。但造粒过程中常带微量氨、碳酸盐和水蒸气，尿素还会吸潮。故尿素溶液呈碱性。在梅雨天气，尿素吸潮更严重。而造粒塔的砼基体为多孔结构，尿素水溶液可发生渗入---结晶（膨胀）---潮解渗入---再结晶（膨胀）……的过程，当熔融态或吸湿后的尿素或硝铵渗入砼基体的微孔后，会由于结晶而发生体积膨胀，这种膨胀力足以破坏砼基体的强度，影响造粒塔的结构安全。这种结晶腐蚀作用使混凝土粉化、剥落、开裂。氨水对水泥的渗透力也极强，腐蚀性相当严重。含氨和碳酸盐的尿素水溶液以及从水泥中溶下的盐份、溶氧，使钢筋很快锈蚀，铁锈形成过程中体积膨胀，也造成混凝土开裂。特别是刮料平台，虽然刮料机板下端与平台表面保持20mm间隙，生产过程平台表面总积存一层尿素，新鲜尿素颗粒只与这尿素表面接触。但当造粒喷头发生故障，熔融尿素不能造成液滴，出现“拉稀”现象时，平台表面将直接与高温碱性熔融尿素接触，形成结疤。

选用塔内壁防腐蚀材料，必须具备：自身寿命长，耐温度急变性好、抗渗性能强、粘结强度高、防腐蚀效果突出。塔外表面材料应能抗紫外线、耐腐蚀性好、对刮料平台还得考虑具有抗冲击性能。

3、腐蚀与防护

3.1 外壁防护

由于烟囱、造粒塔是化肥生产中的两大重要建筑物，外壁均受着重腐蚀性的工业大气腐蚀作用，同时也会由于地域原因等可能受酸雨、紫外光线等作用，容易导致直接裸露在大气中的砼基础烟囱会发生粉化等现象，因此有必要对于外壁进行良好的耐腐蚀防护，这一般情况下通过选用涂料形式解决，要求涂料具有耐化工大气腐蚀、耐候性能均优良的品种，下面就罗列了几种比较常用的涂料。一般情况下，选择下列任何一种均可，但在实际应用中，聚氨酯涂料、高氯化聚乙烯（HCPE）等采用的较多。

表3.1 适用外壁的涂料性能指标

项目	氯化橡胶	氯化橡胶—丙 烯酸	氯磺化聚乙烯 —氯化橡胶	高氯化聚乙烯 (HCPE)	聚氨酯	氯化橡胶—醇 酸
附着力 (划圈法), 级	1-2	1-2	≤2	2	2	1-2
干燥时间, min	表1-3实15-30	表1-3实15-30	158	1h2h	1524h	
抗冲击性, kg·cm	50	50	50	50	50	
柔韧性, mm	弯曲180℃ 无裂纹 无剥落	弯曲180℃ 无裂纹 无剥落	1	1	1	
盐雾	300h漆膜 无气泡无脱落	800h无变化	620h复合层 无变化	耐	耐	白336h边缘起 泡5%
湿热	800h无变化	耐	耐	耐	336h漆膜布满 小泡	一级
耐热, 95-100℃	210h漆膜 呈花斑	红800h白500h 漆膜完好	耐	-20-100℃ 长期使用	150℃	80℃ 336h 颜色泛黄
10%硫酸	一年8个月 无变化	一年8个月 无变化	98%硫酸 半年无变化	30% H ₂ SO ₄ 15 天无变化	耐	一年8个月 无变化
5%盐酸	一年8个月 无变化	一年8个月 无变化	20%盐酸 2个月无变化	30% NaOH溶 液无变化	耐	一年8个月 无变化
30%盐水	一年8个月 无变化	一年8个月 无完好	一年 无变化	15天 无变化	耐	一年8个月 无变化
耐候性	3年暴晒漆膜 龟裂颜色 变暗, 但未粉 化锈蚀	3年暴晒漆膜 完好, 无龟 裂, 无锈点, 无粉化	有优良的 耐化工气体 腐蚀和耐天 候老化, 耐温 性能	耐臭氧、 耐老化性能 优良	具有耐腐蚀 耐油耐高温 耐磨的良好 性能	具有较好的 耐化工气体 腐蚀和一定 耐候性能

3.2 内壁防护

考虑到尿素颗粒的腐蚀属盐的结晶、溶胀, 因此首先提高塔体的抗渗等级(抗渗等级 $\geq 1.2\text{Mpa}$), 防止尿液渗透就可进行防护。主要措施是在浇塔过程中, 对混凝土加减水剂、密实性、阻锈剂等水泥外加剂。个别的对塔内表面喷涂养护剂, 或局部刷些涂料, 以利提高塔身的防腐蚀效果。但由于密实剂等化工材料的生产技术

以及施工过程比较复杂，加之操作等原因，往往容易造成缺陷，影响塔体使用寿命和效果，因此有必要对尿素造粒塔进行充分的防腐蚀，下面就几种常见的防腐蚀形式并结合我们的产品应用经验进行总结：

3.2.1 涂料形式

涂料品种包括：氯磺化聚乙烯、聚氨酯甲酸酯、环氧氨基涂料、PAPI、氯乙烯-偏氯乙烯等。主要目的在于依靠有机涂层，在塔壁表面形成连续、致密的涂膜，防止尿液渗透，但因涂层薄，抗渗效果差，不耐冲刷，而且需要经常重涂，尤其是聚氨酯甲酸酯等涂料，虽然耐尿素腐蚀，但与混凝土的膨胀系数有较大差距，涂膜柔韧性欠佳，所以易产生细微裂纹，引起尿液腐蚀，同时有些涂料配套又存在问题，故成功的事例很少。

另外，属有机非金属材料类的各种涂料，基本上为室温成型，同时含有大量的可挥发性的溶剂。众所周知，凡是有机非金属材料在室温条件下成型，均为非致密体，其中存在大量的空穴及孔隙，更为严重的是几乎所有的材料均是在挥发性溶剂稀释条件下施工并成型的，而溶剂的挥发使缺陷量一步增大，这就为介质的渗透提供了通道，导致抗渗性较差。当介质沿衬里渗透进入衬里后，因环境状态的变化，聚集在空穴、孔隙或衬里层间重新结晶，同时体积膨胀，膨胀力导致衬里受力拉伸，进而使原有的缺陷因受力而扩大，甚至产生新的微裂纹。此时由于结晶膨胀体积增大，而介质聚集空间内的蒸汽压却下降，从而导致虹吸作用形成。介质在虹吸作用下沿通道加速渗透，进而再结晶、再膨胀、再微破坏、再渗透。而且塔体一旦经过尿液腐蚀污染，会在很深的部位形成结晶、残留液，直接影响涂层的附着力，同时对新涂层产生背面腐蚀压力。而引起剥离，因此修复非常困难。所以在现代防腐蚀材料的发展中，很少采用防腐蚀涂料的形式对内壁腐蚀防护。

3.2.2 玻璃钢（FRP）形式

玻璃钢衬里是目前使用最普遍的造粒塔防腐蚀衬里，但在多年的实际应用过程中，经常出现鼓泡、脱粘，甚至大面积脱落等损坏现象，使用效果并不能令人满意，究其原因，这是由玻璃钢自身的固有性质、基体材料的选择及施工工艺所决定的：

- 1) 由于砗基体为多孔结构，在玻璃钢衬里施工中，会将大量的空气封闭在接触界面，形成空泡，当环境温度升高时，空泡中的空气会发生体积膨胀，使衬里与砗基体局部脱离，出现鼓泡、起壳等现象，在国内外的多年防腐蚀中，这个情况经常出现，所以一般情况不推荐玻璃钢（FRP）衬里的使用温度高于70℃，而在造粒塔内侧的高温区的温度一般为80-120℃；
- 2) 玻璃钢在固化成型过程中，树脂所产生的固化收缩力会沿着玻璃纤维连续传导并叠加，应力方向和衬里与砗基体粘接力方向相反，此外，结晶产生的膨胀力与衬里的固化收缩应力作用方向相同，而均和衬里与基体间的粘接力相反。他们叠加后共同作用于表面，从而使界面的粘接强度降低，在圆筒形的造粒塔内壁上，这种负作用尤为明显。当积累到一定程度，大于粘接强度时，就会导致衬里鼓泡、脱粘，进而开裂、剥落，使介质直接对砗基体造成腐蚀。
- 3) 如同在3.2.1所提到的，玻璃钢施工时胶液中含有较多的溶剂，在施工过程中，溶剂的挥发会在衬里层中形成气泡和针孔等缺陷，降低衬里的抗介质渗透性，腐蚀介质首先从缺陷处开始渗透，一旦到达砗基体的表面，不但会导致砗基体腐蚀，降低砗基体的强度，影响建筑物的结构安全，而且会发生扩散性底蚀，造成衬里大面积脱粘、起壳，从而使防腐蚀衬里失效。
- 4) 另外，由于前几年防腐蚀树脂的选择有限，一般情况下会选用环氧树脂，而在常温下施工的环氧树脂中会加入大量的可挥发性的工业溶剂，这不仅会带来人身伤害和环境污染的问题，同时更易出现上面提到的几点，但随着防腐蚀材料的发展，这方面得到了很好的克服，尤其是乙烯基树脂的应用。乙烯基酯树脂是综合性能非常优越的一类高度耐蚀材料，国际上从20世纪60年代末开发此类材料至今一直处于高耐蚀树脂材料的领先地位。用环氧树脂作为骨架与甲基丙烯酸聚合制得乙烯基酯树脂，综合了环氧树脂的优点，固化后的性能比环氧树脂提高很多。它不仅改进了环氧树脂的操作性、工艺性，其突出特点还在

于耐蚀性、韧性、对玻璃纤维的浸润性能优良。耐温度性能较环氧树脂（E44）有较大提高，气态甚至可达到180-200℃。

- 5) 由于常规的玻璃钢的耐磨损特性相对较差，在尿素液的长期冲刷作用下，可能导致表面等的磨损而最后导致耐腐蚀失效。

由此可见，由于玻璃钢衬里的本身固有特性，不能很好地解决造粒塔的防腐蚀问题。

3.2.3 玻璃鳞片胶泥形式

玻璃鳞片衬里技术是专门为解决非金属衬里的物理腐蚀而研制的，鳞片的平行排列结构使其具有优异的抗渗透性能、特有的施工工艺使其具有孔隙率低、结构致密、成型残余力小、与砼基体的界面粘接强度高等特点，因此我们认为玻璃鳞片衬里技术是解决造粒塔腐蚀问题的最佳方法。用乙烯基酯树脂作为主要成膜物质，开发、生产的乙烯基酯树脂玻璃鳞片涂料(Vinyl Ester Glass Flake Compound,简称“VEGF”),不仅抗渗耐磨，而且保留了成膜树脂的耐蚀特性和力学性能，一次成膜厚度可以达到100μm,以上。乙烯基酯树脂与鳞片涂料复合，可以解决单一材料难以对付的腐蚀问题。这种复合技术，国外有过不少报道，表3.2中列出了乙烯基酯玻璃鳞片胶泥(VEGF)与玻璃钢形式的对比：

表3.2 鳞片胶泥复合构造防护特点

	玻璃钢 (FRP) 结构	VEGF鳞片胶泥结构
基体树脂	环氧树脂、乙烯基酯树脂等	乙烯基酯树脂
增强材料	玻璃布/毡	玻璃鳞片 (片径: 2-3mm)
施工方法	间歇式手糊成型	镗涂、刮涂、滚涂、刷涂、喷涂等
施工周期	成型慢, 要求施工人员素质高, 阴阳角处理复杂, 施工周期长	非常适合结构较复杂的场合, 容易成型, 施工周期较短
粘结力	FRP成型太厚收缩应力大, 易引起起壳而破坏粘结	片状填料使横向应力很小, 粘力强
抗渗透性	较好	比普通环氧FRP高4倍
耐温度冲击性	一般	好, 可达180-200℃
耐磨耗性	一般	好
修复性	不易修复	修复容易, 操作简单

根据造粒塔内温度的分布情况和介质状态的不同，我们将塔内壁分为高温区和低温区，分别采用不同的腐蚀结构。

1、高温区

喷淋头以上2米至喷淋头以下8米的塔内壁及操作间外壁为高温区，该区域温度在80-120℃之间，腐蚀介质主要为高温物料及蒸汽，因而也会产生较强的热应力，影响防腐内衬的本身强度和与砼基体的粘接强度，同时由于该区域温度高、介质活性大、腐蚀性强、热应力影响大，因此在底部加一道玻璃短毡增强层，以提高整个衬里层的整体强度。之所以采用能够短切毡作为增强层，采用VEGF-1型高温玻璃鳞片胶泥与短切毡的复合结构，如图1。

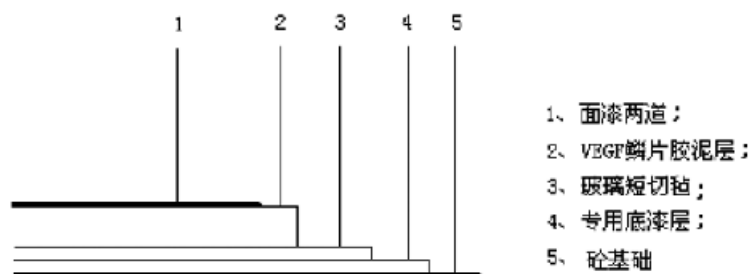


图1 高温区衬里结构图

其中采用短切毡玻璃钢层的原因：

- A、短切毡中的玻璃纤维是不连续的短纤维，不会产生固化收缩应力和热应力的连续传导；
- B、短切毡的吸树脂能力很强，成型后的结构树脂饱满、致密度高；
- C、与砼基体的贴合性好，不易产生气泡等缺陷。

在施工中VEGF鳞片层的施工厚度为 $2.0 \pm 0.2\text{mm}$ ，这样可以有效地防止介质的渗透，鳞片胶泥层完成后，应对表面的流淌痕、料滴等进行打磨处理，使表面平整，然后涂刷面漆两道，以提高整个衬里层的表面光洁度，这样能大大减轻尿素挂壁现象而防止运行时塔壁粘料对衬里层的影响。

2、低温区

高温区以外的温度均低于 80°C ，定为低温区，因此均采用VEGF-2型中温玻璃鳞片胶泥，施工厚度为 $2.5 \pm 0.2\text{mm}$ 。

在玻璃鳞片胶泥施工中，在应力集中的阴阳角区域，衬里容易因尖角应力产生开裂，所以应在玻璃鳞片胶泥层上加两道玻纤进行局部增强。

采用树脂鳞片胶泥涂层的方案，不但兼顾了贴布、复合材料等特点，而且在提高施工可操作性、加速工程进度、有利控制工程质量等方面，显出优越性。

3.3 塔底防护

在尿素造粒塔的底部，由于冲刷、偏碱性尿素的作用等作用，所以也应该对底部进行防腐蚀，考虑到各方面的因素，可以采用整体砂浆地坪形式或者块材砌筑的形式，基体树脂一般采用低收缩型高防腐的乙烯基树脂等，如891树脂等。

4、总结

尿素作为一种优质氮肥，同时作为动物饲料、树脂、医药、增塑剂的原料，在我国具有特别重要的地位，随着农业的进一步发展，尿素的需求量会不断增加，从而应用前景十分广阔。而尿素造粒塔的防腐蚀是设计中的一个重要内容，应引起足够的重视，因此对于造粒塔内外壁的防腐蚀的设计及施工中，采用新材料、新工艺、新产品、新技术是重要措施，文中所涉及的材料等各方面可能于设计者、厂方和施工部位均有参考意义。

摘要：本文根据不锈钢酸洗项目中腐蚀介质的状态，主要分析了常见防腐蚀材料的不同的性能，对酸液贮罐、地面、设备、地沟地坑、废液处理池等需防腐的地方进行了结构和选材方面的优化设计，给出了不同介质情况下，如何选择合适的防腐蚀材料的建议，在保证防腐蚀寿命的基础上，合理的降低了成本，可以作为生产厂家和防腐蚀公司的选材及施工的指导。

关键词：不锈钢酸洗 防腐蚀 材料 结构 树脂

1、前言

由于不锈钢具有优越的耐蚀性、耐磨性、强韧性和良好的加工性能，被广泛的应用于航空、海洋、军工、化工、能源及日用家具、建筑装潢、交通等领域，市场前景看好，而不锈钢的酸洗处理过程是不锈钢生产和制品加工中的一个必不可少的一环。不锈钢酸洗工艺选用的酸洗液一般为多种酸的混合物，主要有硫酸、硝酸和氢氟酸等，这些混合酸的腐蚀性很强且具有很强的氧化性，腐蚀介质的温度也比较高，这些对防腐材料的耐蚀性能提出了很高的要求。

我们公司根据多年树脂的应用经验，和对不锈钢酸洗生产线的工艺和防腐工程的研究，针对不同应用场合的介质条件选用的防腐蚀材料进行了归纳，希望能给不锈钢酸洗生产线的防腐蚀提供参考。

2、不锈钢酸洗项目介绍

不锈钢酸洗原理是使用酸性液体，去除预处理后钢材表面的氧化物表皮，去除表面的金属离子，使其具有美好的光洁度。酸洗的材料形态有带洗、管洗、板洗、线洗等，无论何种工艺的酸洗，不锈钢酸洗生产线工艺从生产到废水废气回收系统之间的各个环节都存在很强的腐蚀状态。因此，防腐材料选择的好坏直接关系到设备、车间地坪、地沟、废水废气的环保回收系统等处的正常使用。常用的酸洗工艺如下：

2.1 酸洗段工艺流程：

→原酸贮备→预清洗段（约3.5米）→硫酸酸洗段（约12米）→HF+HNO₃混酸酸洗段（约14米）→清洗段（三段式约8米）→烘干段（约4米）→废酸液回收→废水废气处理系统

根据以上酸洗工艺的流程，需要防腐蚀处理工作的地方主要有：

- 1) 酸（清）洗钢制槽体及平台；
- 2) 酸路系统（包括新酸系统、酸循环系统、废酸系统的贮罐和管道）；
- 3) 酸雾收集系统（包括槽盖及收集管道）；
- 4) 车间的钢筋混凝土地坪（包括设备基础地坪）、地沟和地坑。

2.2 不锈钢酸洗工艺的腐蚀介质：

不锈钢酸洗工艺中，各个工段具有不同的腐蚀介质，由某钢铁公司提供的的酸洗液介质状况如下：

1) 原酸液：

硫酸：槽中液浓度150—300g/L,温度为<90℃，原液浓度98%；

硝酸：槽中液浓度100—200g/L,温度为<90℃，原液浓度65%；

氢氟酸：槽中液浓度40—60g/L,温度为<65℃，原液浓度70%。

2) 混合酸：

硝酸和氢氟酸：槽中液浓度40—60g/L,温度为<65℃。

3) 废水：

含多种重金属离子、盐类和含氟离子的酸性废水。

4) 废气:

含HF、NO_x的废气。

从以上介质条件可以看出，介质的腐蚀性很强，尤其是硫酸和硝酸的浓度和温度比较高，具有很强的氧化性，因此在酸洗工艺中介质的贮存和使用介质的设备对防腐蚀材料的要求很高。

3、各处防腐蚀处理方法

根据以上工段的不同腐蚀介质，对不同工段的设备和地面需要不同的防腐蚀处理，具体的防腐蚀方式在下表中进行了总结：

序号	名称	说明
1	酸（清）洗槽体	1、所有槽体均为钢结构焊接件，内外衬玻璃钢防腐，内部厚度不低于6mm，外部为二布一毡四油； 2、槽内设置PVC20防撞层； 3、槽两侧设置玻璃钢格栅平台；
2	酸路系统	1、酸泵选用优质耐酸泵类； 2、酸路系统的管道材质采用玻璃钢； 3、酸贮罐材质： 硫酸原酸罐：铝罐； 硝酸原酸罐：铝罐； 氢氟酸原酸罐：玻璃钢； 混酸配酸罐：玻璃钢； 硫酸循环罐：玻璃钢； 混酸循环罐：玻璃钢； 清洗水循环罐：玻璃钢； 废酸罐：玻璃钢；
3	酸雾收集系统	1、槽盖、风管均采用耐腐蚀玻璃钢； 2、槽盖连接密封采用特制Q形密封圈； 3、风管配备相应插板阀和水封接头；
4	地坪、地沟和地坑	1、车间地坪及设备基础防腐蚀采用乙烯基树脂砂浆地坪； 2、地沟和地坑基础防腐蚀采用乙烯基树脂胶泥做隔离层，外衬耐酸砖；

4、常用酸洗项目防腐蚀材料分析

不锈钢酸洗生产线的地面和设备的防腐蚀，现在基本上用玻璃钢材质，而做成玻璃钢的主要原材料（树脂）是直接决定防腐蚀效果的关键，因此，树脂选择的好坏就直接影响着防腐蚀寿命。我司根据多年的树脂应用经验，对常用的几种防腐蚀树脂的防腐蚀特性和使用特性归纳如下：

4.1 环氧树脂^[2]

酸洗项目中原来使用的是双酚A型环氧树脂，最早应用于60年代。这种树脂耐盐酸、稀硫酸和盐类介质性能较好，而且粘结强度大，固化收缩率低，因此在酸洗项目上曾一度被广泛使用。但是环氧树脂的耐温性能不好（其HDT不大于80℃），一般在70℃的环境下使用，尤其是作为FRP内衬时，使用温度一般不能超过70℃，否则会出出现“脱层”等防腐蚀失效情况，同时在胺类固化剂（如T31）成型条件下，固化成膜物的耐酸性能尤其耐氢氟酸性相对较差，而且施工操作工艺等性能差，所以应用上受到了限制，在防腐蚀实践中现在逐渐被其他树脂（如环氧改性乙烯基树脂）代替。

4.2 呋喃树脂^[2]

呋喃树脂具有很好的耐腐蚀性能，耐温性能好，温度可达180~200℃，因此在60年代的防腐工程中得到大量应用。但是呋喃树脂不耐浓硫酸及浓硝酸等氧化性介质，而且呋喃树脂的粘结强度低，脆性比较大，施工工艺和固化性能不好，所以一般情况下不推荐使用。

新近开发的室温固化型呋喃树脂（899），在保持呋喃树脂耐腐耐温的同时，改善了施工工艺性，降低了固化要求，减少固化后残留的气泡。

4.3 双酚A不饱和聚酯树脂^[2]

双酚A不饱和聚酯树脂（197A）在酸洗项目中应用开始于70年代，具有较好的耐酸、碱、盐腐蚀特性，耐温性能良好，固化和施工工艺方便，因此在防腐蚀工程用比较适用。

4.4 特种芳烃树脂^[2]

二甲苯树脂一直以来是国内防腐蚀企业普遍使用的防腐蚀树脂之一，这类树脂具有较好的防腐蚀特性和工艺特性，但由于一些厂家的合成技术问题，通常有固化物表面发粘的现象，影响使用效果。新开发提高的特种芳烃树脂（902），具有更好的耐化学腐蚀性能，尤其耐硫酸和硝酸性能，可以在80℃下的化学介质中使用。该树脂能够在室温下快速固化，固化收缩率较低，并且常温下粘度很低，具有很好的施工工艺性，因此适合于玻璃钢和防腐蚀工程的使用，综合树脂的工艺性能、防腐蚀性能和成本等方面的考虑，该树脂越来越多的代替了环氧树脂和双酚A不饱和树脂。

4.5 环氧乙烯基酯树脂^{[2][7]}

环氧乙烯基树脂是目前国内外防腐蚀领域的首选材料，它是由环氧树脂和甲基丙烯酸合成而制得，因此保留了环氧树脂结构的同时，又具有不饱和树脂很好的加工工艺性和固化性能。自20世纪60年代推出以来，得到迅猛发展，国内乙烯基树脂的应用起于80年代，90年代开始在酸洗项目中使用，由于乙烯基树脂的良好优异性能，使得该树脂取代了其他树脂，成为酸洗工程防腐蚀首选的产品。

乙烯基树脂种类比较多，但根据环氧基团的不同分为双酚A环氧乙烯基树脂（如854、411）和酚醛环氧乙烯基树脂（890、470）。前者具有很好的耐化学腐蚀性能，较高的延伸率和韧性，工艺性能好，广泛应用耐腐蚀玻璃钢和防腐工程。后者含有多个稳定的苯环，固化后交联密度大，耐热性能和耐腐蚀性能较好，在耐氧化性酸、含氟溶液和有机溶剂方面优异。在酸洗项目中氧化性强、温度较高时一般选用酚醛环氧乙烯基树脂。

但在实际施工中由于易受工矿条件、施工等因素的影响，希望有更耐高温的树脂出现，以获得更加满意的效果。最近开发的高交联密度乙烯基树脂（898），热变形温度高达155℃，在耐温和耐氧化性介质条件下有更好的实际使用效果。

在防腐蚀施工中，无论内衬玻璃钢工艺，还是树脂砂浆施工工艺，均要求树脂有较小的固化收缩率，以减小树脂在固化过程中产生的收缩内应力，从而减少腐蚀失效隐患的产生。因此在防腐蚀施工中要求树脂的收缩率不能太大，否则可能会导致玻璃钢衬里“脱壳”，而引起防腐蚀失效。根据工程需要所开发的低收缩双酚A

乙烯基树脂（891），固化收缩率为0.014%，比常规乙烯基树脂（固化收缩率为2-4%）小的多，与基础的粘结性好，具有很好的耐化学介质腐蚀、和填料的相容性好，更适合酸洗项目地坪、地沟和地坑的防腐蚀。

4.6 氯化不饱和聚酯树脂^[1]

氯化不饱和聚酯树脂（791H），又称海特酸型树脂，是由海特酸、马来酸酐和富马酸等合成而来，氯含量高达54.4%，对水、醇、碱具有高度的稳定性，优异的氧化性酸及高温湿氯气等氧化性介质，突出的耐含氯溶液介质和耐温性能，并具有良好的阻燃特性。因此酸洗项目中的氧化性酸（硫酸和硝酸）、氢氟酸、混合酸及废酸玻璃钢贮罐的内衬很适合采用该树脂。

4.7 聚偏二氟乙烯（PVDF）

聚偏二氟乙烯具有耐卤素及卤代烃，强氧化剂，沸酸、碱、盐及溶剂的优异特性，但是不耐发烟硫酸、浓热硫酸、硝酸。这种材料在酸洗项目中做防腐蚀贮罐的内衬，外用玻璃钢复合增强，耐氢氟酸及混酸溶液。但是PVDF和玻璃钢复合制作时，复合层的粘结强度不太好，造成FRP/PVDF复合罐的整体性不好，影响防腐蚀质量，在酸洗工艺中应用也出现了一些问题，所以复合贮罐的使用还有待进一步考证。

4.8 玻璃鳞片胶泥和涂料（VEGF材料）^{[1][2]}

玻璃鳞片胶泥和涂料是由高性能环氧树脂基树脂和C-玻璃鳞片复合而成，具有优良的耐化学介质、耐高温湿态腐蚀性气体性能、极低的水蒸气渗透率、硬化收缩率小、线膨胀系数低、耐温度冲击、磨损系数小、施工简单、常温固化和易于修补等优点。在不锈钢酸洗项目中废气处理设备的防腐蚀得到了很好的使用。

4.9 各种防腐蚀材料的参数比较（以下是65℃的比较，耐腐蚀性与温度和浓度都有关。）^[2]

树脂性能		环氧树脂	呋喃树脂	双酚A树脂	芳烃树脂	乙烯基树脂		氯化不饱和树脂	PVDF/FRP
						双酚A	酚醛环氧		
耐腐蚀性	盐酸	耐	耐	耐	耐	耐	耐	耐	耐
	硫酸	20%耐	70%耐	75%耐	<70%耐	<70%耐	<70%耐	<75%耐	耐
	硝酸	不耐	<5%耐	5%耐	耐	10%耐	20%耐	20%耐	耐
	氢氟酸	不耐	耐	不耐	不耐	10%耐	10%耐	10%耐	耐
	NaOH	耐	耐	耐	耐	耐	>25%耐	不耐	耐
	废酸	不耐	不耐	不耐	不耐	不耐	不耐	耐	耐
	废液盐	耐	耐	耐	耐	耐	耐	耐	耐
力学性能		高	不好	高	不太高	高	高	高	高
粘结力		好	不好	好	好	好	好	好	不好
收缩率		小	大	大	较大	较大	较大	较大	较大
使用温度		70℃	180℃	100℃	80℃	105℃	125℃	120℃	105℃
施工工艺		差	差	好	好	好	好	不太好	不太好
固化工艺		差	差	好	好	好	好	不太好	好
价格		较低	低	较高	较低	较高	较高	较高	高

5、防腐蚀方式和材料选择^{[2][3][4][5]}

5.1 玻璃钢管道和贮罐的结构及原材料选择

酸洗项目中所用的贮罐和管路系统及酸雾回收系统现在基本上选用玻璃钢材质，结构为防渗层+防腐层+结构强度层。一般情况下，防渗层和防腐层至少要6-8mm。树脂选用合适的耐腐蚀环氧乙烯基酯树脂（在介质为非氧化性酸、温度条件不是很高时，宜选用双酚A环氧乙烯基树脂；在氧化性酸、温度条件要求高时，宜选用酚醛环氧乙烯基树脂。下同），为了降低成本，结构层大都选用间苯不饱和聚酯树脂，厚度根据具体的结构设计计算。对于混酸和废酸贮罐，由于腐蚀介质比较复杂，一般选用PVDF/FRP复合罐，但是解决复合罐间PVDF和玻璃钢的粘结是一个亟待解决的问题，而且价格较高，造成成本的增加。我们建议采用整体玻璃钢形式，选用海特酸树脂（791H）做为内衬防腐材料，能满足以上介质条件的防腐蚀要求，综合成本降低，而且由于是采用玻璃钢形式，整体性能好，保证了产品质量。

增强材料选用无碱玻璃纤维毡、无碱无捻纱，但在含有氢氟酸的介质条件下，内衬防渗层增强材料要采用有机纤维增强材料（如涤纶布），而不能选用玻璃纤维毡。

5.2 酸洗槽体的内外衬防腐蚀

内外衬防腐蚀采用玻璃钢衬里，内衬做成厚度为不少于6mm，外层结构选用二布一毡四油工艺。树脂建议选用环氧乙烯基树脂，增强材料的选择同上。

5.3 车间地坪、设备基础防腐蚀

车间地坪、设备基础的防腐蚀采用树脂砂浆地坪结构（总厚度约为7-10mm），结构为：

底漆1~2道+玻璃钢（2布3油）隔离层+树脂砂浆层（5-7mm）+面层（约1mm）。

地坪、设备基础的防腐蚀树脂现在都采用环氧乙烯基树脂，但是在底漆的选择上，许多施工单位还习惯采用环氧树脂做底涂材料，以增加树脂和基层的粘结性能，但是环氧树脂一般会采用胺类固化剂，固化后表面有油性物质浮出，再和乙烯基树脂粘结时，不能够很好的匹配，需要对固化后的表面进行处理方可进行后续的防腐蚀结构施工，若处理不好容易分层、开裂。我们根据多年的产品应用情况，做了底涂材料的粘结实验，环氧乙烯基树脂和混凝土基础间粘结力达2MPa以上，在抗拉试验中，混凝土基础是最早受破坏的，而树脂和基层的粘结层还没有分离，所以环氧乙烯基树脂作为底涂材料已经具有足够的粘结性能，因此现在防腐蚀协会推荐直接用环氧乙烯基树脂作为底涂材料进行打底，其他各层采用相同的环氧乙烯基树脂。增强材料选用玻璃布、石英砂和石英粉，但在含有氢氟酸介质时选用重晶石砂和重晶石粉。

5.4 地沟、地坑的防腐蚀

地沟、地坑防腐蚀采用树脂胶泥外衬耐酸砖，结构为：底漆1~2道+玻璃钢（2布3油）隔离层+树脂胶泥外衬耐酸砖。

材料选择如5.3条，在介质含氢氟酸时改用石墨砖。

有些厂家亦采用乙烯基玻璃鳞片胶泥涂料（VEGF）进行防腐蚀施工。

5.5 废水处理池防腐蚀

废水处理池防腐蚀采用玻璃钢衬里结构，厚度为2—4mm，树脂采用环氧乙烯基树脂，增强材料选用的玻璃布、玻璃毡和涤纶布和毡的复合。废水废气盖子采用的防腐蚀材料多为衬玻璃钢或喷玻璃鳞片胶泥涂料（VEGF）。

5.6 其它

为了降低成本，在某些腐蚀条件不是很高的情况下，防腐蚀地坪选用环氧树脂和特种芳烃树脂的也比较

多。我们从综合成本、施工工艺、固化工艺、耐腐蚀机理和对人的健康与保护环境方面考虑，推荐使用特种芳烃树脂。

6、应用实例

6.1 2002年浙江某不锈钢公司，酸洗槽的防腐蚀采用环氧乙烯基树脂；地面采用环氧乙烯基树脂打底+二布三油乙烯基树脂玻璃钢隔离层+6mm乙烯基树脂砂浆面层；地沟和地坑采用环氧乙烯基树脂打底+二布三油乙烯基树脂玻璃钢隔离层+乙烯基树脂胶泥砌筑150*150*20耐酸砖面层（硝酸和氢氟酸区域面层采用150*150*50不透性石墨砖）。做好后投入使用至今，没有开裂、脱离等现象，没有明显的腐蚀现象。

6.2 2001年上海某不锈钢公司，废酸坑壁和盖板采用环氧树脂打底+二布三油乙烯基树脂玻璃钢隔离层+乙烯基树脂鳞片涂料（0.5mm）。投入使用至今，没有脱落、开裂等现象，除颜色轻微的改变外，没有明显的腐蚀现象。

6.3 2002年广州某不锈钢公司，设备容器采用玻璃钢材质，内衬树脂选用环氧乙烯基树脂，结构采用间苯不饱和树脂；氢氟酸贮罐采用PVDF作内衬，外缠乙烯基树脂玻璃钢增强。投入使用后，没有明显的腐蚀现象，使用良好。

摘要：叙述海特隆酸不饱和聚酯树脂的特点和性能，推介在湿氯气和其它氧化性介质中的应用。

关键词：海特隆酸，湿氯气，耐腐蚀树脂

1、简介

近几年来，国内玻璃钢制品在各种防腐蚀场合中得到了大量的应用，其中在氯碱行业及有湿氯气作用的场合，一种称为海特隆酸不饱和聚酯树脂的成功应用引起人们的注意。海特隆酸不饱和聚酯树脂是采用六氯桥亚甲基邻苯二甲酸（简称“HET酸”），辅以适量马来酸酐或富马酸合成的不饱和聚酯溶于苯乙烯中的溶液。由于HET酸中含氯量高达54.4%，对水、醇、碱等具有高度的稳定性，因此合成的树脂具有良好的耐腐蚀性能和阻燃性能，在国外已广泛应用于氯碱或纸浆工业中的高温湿氯气、盐酸和盐水等场合，以及污水、废油、废渣、异丙醇和二氧化硫等领域。目前HET酸在世界范围内的主要供应商是美国西方化学公司（Occidental Chemical Corporation）。在国内市场海特隆酸不饱和聚酯树脂（简称“HET酸树脂”）的主要品牌有：Hetron 197和Fuchem 791H等。

国内在前几年的应用中，由于有些厂家产品合成过程中的控制及在使用中用户未能得到充分的技术支持等因素，出现了一些失败案例，从而导致玻璃钢厂家或最终用户对这种高性能树脂的适用性产生怀疑。

2、海特隆酸不饱和聚酯树脂的性能

表2.1中列出了Hetron 197、Fuchem 791H两种HET酸树脂的有关性能。由于试样制备及采用的测试标准不同，所以两种树脂不能进行相互间的比较，仅供参考。

表2.1 HET酸树脂性能

	Hetron 197 (ASTM标准)		Fuchem 791H(GB标准)	
	浇铸体	玻璃钢	浇铸体	玻璃钢
拉伸强度 MPa	41.3	112	38.26	120
拉伸模量 MPa × 10 ³	3.58	10	3.65	5.8
延伸率 %	1.3	-	1.1	2.3
弯曲强度 MPa	79.2	123	72.02	230
弯曲模量 MPa × 10 ³	3.72	7	3.85	8.7
冲击强度KJ/M ²	-	-	3.32	165
Barcol硬度	40	-	50	55
浇铸体热变形温度 °C	140	-	120	-

●表中Hetron 197树脂浇铸体的固化条件为1%BPO，在71℃固化二小时，接着在93℃固化一小时，最后在138℃下后固化二小时；玻璃钢的辅层结构是：1层表面毡+2层短切毡+1层无捻粗纱布+1层短切毡+1层无捻粗纱布+1层短切毡，经后固化处理。据亚什兰公司资料，测试结果均为典型值，会因测试条件的不同有所差别。

●Fuchem791H树脂浇铸体的后固化条件为：80℃二小时，120℃三小时；玻璃钢的含胶量为70%，辅层结构为：1层表面毡+7层短切毡+1层表面毡，厚4mm，后固化处理条件同上。选用的测试树脂均来自大生产产品。

由表2.1可以看出：HET酸树脂具有较高的热变形温度，可在较高温度下使用，但缺点是延伸率较低、脆性大。因此在应用中大多采用于手糊或喷射工艺，仅限于耐腐蚀层制作，或通过加强肋增强或蜂窝夹层结构以提

高玻璃钢制品的模量。

随着合成技术的发展和技术创新的进步，HET酸树脂的延伸率也得到了提高。目前，上海富晨化工有限公司的科研人员对HET酸树脂进行了改良，使纯树脂的延伸率提高到2.2%，而其它性能并不影响。

3、海特隆酸不饱和聚酯树脂的特点

3.1 在强氧化性介质尤其是高温湿氯气的作用下，通用的不饱和聚酯树脂会受到不同程度的腐蚀，包括HET酸树脂。但相对而言，HET酸树脂的耐腐蚀性能优势明显，这主要是由于HET酸树脂的独特分子结构：分子中引入卤素后耐氧化性能力提高；极性强的酯键比醚键更稳定并且受到位阻保护等等。表3.1和表3.2中列出了HET酸树脂的耐腐蚀性能和在氯碱工业生产中的应用。

固化对于聚酯树脂的耐腐蚀性能起到很重要的作用。理论上，聚酯树脂的固化反应能在室温下完成，分子中的不饱和双键经过充分反应后达到完全交联。但实际上室温下完全固化的现象是很少达到的，只有部分（最高或许可能达到95%）的不饱和键可以交联。因此为了达到树脂的良好耐腐蚀和其它性能，制品中较高的树脂交联度是非常重要的，一般情况下通过提高温度来达到充分的交联密度。由于HET酸树脂的粘度在正常情况下比较大，可能对增强材料的浸润性以及树脂的固化度造成一定的影响，因此，对于HET酸树脂而言，后固化尤其重要。

表 3.1 HET酸树脂的耐腐蚀性能

介质	浓度	温度	介质	浓度	温度
冰醋酸	100%	≤40	双氧水	≤30	60
盐酸	≤20%	110	次氯酸	20%	30
乳酸	100%	95	重铬酸钾	100%	90
硝酸	50%	45	次氯酸钠	15%	40
氢氟酸	40%	30	乙二醇	100%	120
醋酸酐	100%	40	二氧化氯（湿气）	饱和	60
氯化铝	100%	100	湿氯气	100%	105
戊醇	100	95	氯水	100%	95
二氧化硫（气）	-	120	高氯酸	70%	30
硫酸	75%	80	亚硫酸	10%	65
氯化亚铁	100%	100	硫代硫酸铵	60%	80

3.2 HET酸树脂最大用途是耐高温湿氯气，如氯碱行业或纸浆行业中的湿氯气作用场合。HET酸树脂的耐腐蚀作用机理比较复杂，通常认为HET酸树脂与湿氯气反应生成一层“氯奶油”（氯化过程），该层结构起到保护作用，延缓或阻止树脂的进一步腐蚀从而达到防腐目的。一般情况下，在FRP设备运作的前几年中，氯化过程或渗透过程会持续进行，一般可穿过1层C-玻表面毡和2层E-玻纤毡，试验表明：氯化后树脂的密度和硬度越高，则氯化过程越慢。因此，在HET酸树脂的实际使用过程中，根据实际操作温度、使用介质及生产工艺等具体情况的不同，在对FRP的耐腐蚀层的厚度及铺层结构的设计过程中，考虑到腐蚀裕量。根据NBS 15-69或ASTM C 582中的防腐设计标准，玻璃钢设备应设置腐蚀裕量层和防腐层，腐蚀裕量层可以补偿因氯化作用而损失的耐腐蚀层，并允许一定程度的氯气渗透。这两层加起来的厚度一般为6-9.5mm，在氯气输送管道中可以增加毡铺层以增强耐腐蚀性能。

表3.2 HET酸树脂在氯碱行业的应用

设备名称		温度℃	压力Mpa	PH	腐蚀介质
浸酸槽		<95	—	—	盐酸
储槽		常温	—	—	37%盐酸
洗涤器		50	—	—	氯化氢气体
储槽		85	—	—	含有机杂质的氯水
处理塔及塔盖		—	—	—	氯水
冷却器		30~95	—	—	氯
管道	废气管	40~50	0.02	4~6	含湿氯气的空气
	湿氯气管	30~80	—	1~2	湿氯气
	盐水和氯气总管	80	—	12	盐水、氯气

在大径的管道制作中，一般采用缠绕工艺，外层的结构层采用连续玻纤铺层，但在内侧防腐蚀层制作中，一般采用毡，且铺层厚度至少达到9.5 mm。另外，防腐蚀层的边缘需用C-玻毡以加强，一般为至少为1层或2层。

在FRP制品外侧，制品应该不透光，以防止氯气/氢气由于光引发引起爆炸。因此，最外层应加入紫外线吸收剂。外层结构用玻璃纤维毡结构以获得较高的树脂含量，以增强FRP耐环境腐蚀性能。

4、海特隆酸不饱和聚脂树脂的应用实例

在国外HET酸树脂已有25年的成功使用案例，如1965年的德国Knapsack厂房中的管道设备等，均采用HET酸树脂防腐蚀，使用寿命达12-15年。在国内HET酸树脂优异的耐湿氯气和氧化性介质性能已逐渐被用户认识并开始应用：

4.1 广东某化工厂的湿氯气管道：该公司是一氯碱厂，生产过程中产生的湿氯气而由此引起的腐蚀问题较为严重。目前一些设备和管道等均采用HET酸树脂玻璃钢，运行已近2年，情况良好。

4.2 广西某榨糖厂的漂白装置：该厂利用广西丰富的甘蔗资源生产糖类产品。处理后的甘蔗渣是生产纸浆的原料，而纸浆生产过程中，有一道漂白工序，均采用含氯漂白，其管道或储罐利用HET酸树脂进行防腐蚀处理，设备已运行了3年，迄今为止情况良好。该厂以前采用乙烯基酯树脂进行防腐蚀处理，效果一直不够理想。

5、结论

综上所述，HET酸树脂只要注意产品生产过程的控制和设计、施工、使用过程中应满足的工艺条件，在湿氯气和其它氧化性介质作用的场合，不失为一种合适的耐腐蚀材料。

摘要：在多年的高性能热固性树脂应用的实践经验基础上，并结合目前国内外的氯碱行业中的防腐技术发展，本文就几种高性能热固性树脂在氯碱行业中的应用进行了介绍与总结，其中包括海特酸型特种不饱和树脂和几种乙烯基酯树脂，就不同树脂类别的性能尤其是防腐性能进行了分析与研究，并重点阐述了树脂在氯碱行业中的适用场合以及应用细节等。这些树脂的应用细节也可作为其它相关行业的参照。

关键词：耐腐蚀 HET酸树脂 乙烯基酯树脂 氯碱 应用

1、前言

氯碱行业是我国的重要化工基础行业，但也是需要重点防腐的工业，目前电解法制碱企业在生产过程中，装置中接触的几乎是高温强酸、强碱和氯气等强腐蚀性介质，因此腐蚀一直是制约氯碱行业稳定生产的一个重要因素。随着国内外防腐技术及产品的发展，以及国内外技术合作的加强，一些腐蚀问题得到了逐渐的解决，并努力寻求到了一些新的解决方法。

作为一个提供高性能特种防腐树脂的厂家，多年来与氯碱行业中的许多厂家建交了良好的合作机制，积极在行业中推广高性能耐腐蚀非金属材料，使困扰一些厂家多时的腐蚀问题得以解决，确保了装置的长周期运转，因此，本文结合多年的成功应用经验和案例，对这几年来高性能特种耐腐蚀热固性树脂在氯碱行业中的应用加以总结。

2、海特酸型特种不饱和聚酯树脂

2.1海特隆酸不饱和聚酯树脂是采用六氯桥亚甲基邻苯二甲酸（简称“HET酸”），辅以适量马来酸酐或富马酸合成的不饱和聚酯溶于苯乙烯中的溶液，FUCHEM 791H是一种海特隆酸不饱和聚酯树脂。由于HET酸中含氯量高达54.4%，对水、醇、碱等具有高度的稳定性，因此合成的树脂具有良好的耐腐蚀性能和阻燃性能，在国外已广泛应用于氯碱或纸浆工业中的高温湿氯气、盐酸和盐水等场合，同时也应用于污水、废油、废渣、异丙醇和二氧化硫等领域。在强氧化性介质尤其是高温湿氯气的作用下，通用的不饱和聚酯树脂和环氧树脂会受到不同程度的腐蚀，但相对而言，HET酸树脂的耐腐蚀性能优势明显，这主要是由于HET酸树脂的独特分子结构：分子中引入卤素后耐氧化性能力提高；极性强的酯键比醚键更稳定并且受到位阻保护等等。我们在许多场合中成功应用了FUCHEM 791H树脂干湿氯气的防腐，长期实际使用温度可达到105℃。表2.1中列出了791H树脂的耐腐蚀性能。

表2.1 FUCHEM 791H树脂的耐腐蚀性能

介质	浓度	温度℃	介质	浓度	温度℃
冰醋酸	100%	≤50	双氧水	≤30	60
盐酸	≤20%	110	次氯酸	20%	30
亚硫酸	10%	65	重铬酸钾	100%	90
硝酸	50%	45	次氯酸钠	15%	40
氢氟酸	40%	30	乙二醇	100%	120
醋酸酐	100%	40	二氧化氯（湿气）	饱和	60
硫酸	75%	80	湿氯气	100%	105
戊醇	100	95	氯水	100%	95
二氧化硫（气）	-	120	高氯酸	70%	30

2.2 海特酸型特种不饱和聚酯树脂应用

在隔膜电解系统中常见的腐蚀性介质有：高温氯化钠溶液、高温（95℃）湿氯气、含氯碱液和高温饱和氯的水蒸气。另外系统中的设备和管道还受到电解过程中杂散电流的腐蚀，这是氯碱工业腐蚀的特点。另外阳极室产生的95℃高温湿氯气带有大量的水蒸气，氯气水解生成腐蚀性极强的盐酸和氧化性介质——次氯酸，次氯酸又可分解释放出活性氧，这些介质的化学性质非常活泼，除金属钛材外，大部分金属材料和非金属材料在这种环境下都不耐腐蚀，而相反，HET酸树脂最大用途是耐高温湿氯气，如氯碱行业或纸浆行业中的湿氯气作用场合。HET酸树脂的耐腐蚀作用机理比较复杂，通常认为HET酸树脂与湿氯气反应生成一层“氯奶油”（氯化过程），该层结构起到保护作用，延缓或阻止树脂的进一步腐蚀从而达到防腐目的。过去一些厂家包括现在一些厂家采用钢衬橡胶等耐腐蚀形式来解决形式，如氯气总管等，但一般使用寿命均在2-3年左右，而齐鲁石化等公司氯气总管均采用此类树脂制作的玻璃钢（FRP），效果相当好，自1995年投入使用以来效果良好。其中表2.2中列出了HET酸树脂在氯碱行业的应用举例。

表2.2 HET酸树脂在氯碱行业的应用

设备名称	温度℃	压力Mpa	PH	腐蚀介质
浸酸槽	<95	—	—	盐酸
储槽	常温	—	—	37%盐酸
洗涤器	50	—	—	氯化氢气体
储槽	85	—	—	含有机杂质的氯水
处理塔及塔盖	—	—	—	氯水
冷却器	30~95	—	—	氯
管道	废气管	40~50	0.02	含湿氯气的空气
	湿氯气管	30~80	—	湿氯气
	盐水和氯气总管	80	—	盐水、氯气

一般情况下，在FRP设备运作的前几年中，氯化过程或渗透过程会持续进行，一般可穿过1层C-玻表面毡和2层E-玻纤毡，试验表明：氯化后树脂的密度和硬度越高，则氯化过程越慢。因此，在HET酸树脂的实际使用过程中，根据实际操作温度、使用介质及生产工艺等具体情况的不同，在对FRP的耐腐蚀层的厚度及铺层结构的设计过程中，应考虑到腐蚀裕量。根据NBS 15-69或ASTM C 582中的防腐蚀设计标准，玻璃钢设备应设置腐蚀裕量层和防腐蚀层，腐蚀裕量层可以补偿因氯化作用而损失的耐腐蚀层，并允许一定程度的氯气渗透。这两层加起来的厚度一般为6-9.5mm，在氯气输送管道中可以增加毡铺层以增强耐腐蚀性能。

在大径的管道制作中，一般采用缠绕工艺，外层的结构层采用连续玻纤铺层，但在内侧防腐蚀层制作中，一般采用毡，且铺层厚度至少达到9.5 mm。另外，防腐蚀层的边缘需用C-玻毡以加强，一般为至少为1层或2层。

在FRP制品外侧，制品应该不透光，以防止氯气/氢气由于光引发引起爆炸。因此，最外层应加入紫外线吸收剂。外层结构用玻璃纤维毡结构以获得较高的树脂含量，以增强FRP耐环境腐蚀性能。

3、标准型环氧乙烯基酯树脂

3.1由甲基丙烯酸与双酚A环氧树脂进行开环酯化反应而得到的产物称之为标准型环氧乙烯基酯树脂，其工艺性能和饱和聚酯树脂相似，化学结构又和环氧树脂相近，并且由于环氧乙烯基酯树脂较通用型不饱和树脂的酯键含量为低，故具优良的力学性能和耐腐蚀性能，目前正作为一种性能优良的耐腐蚀树脂在化工防腐蚀设备和工程中得到广泛应用。但由于在合成环氧乙烯基酯树脂过程中采用的原料及合成方法的不同，树脂的耐腐蚀性能差别甚大，以至在实际使用中，由于选用的基体树脂或增强材料的不适当而导致防腐蚀的失效。我们在树脂的合成方法及材料选择上加以控制，合成了一种高度耐碱的特种FUCHEM 879标准型乙烯基酯树脂，其较常规标准型双酚A型环氧乙烯基酯具有更突出的耐碱性。下面我们对该树脂的耐碱性的评估，同时也给出了用户的试验反馈。

表3.1 浇铸体10%NaOH中50小时浸泡结果（100℃）

	1#		2#		3#	
处理前重量（克）	1.7881	1.5327	1.6164	1.5353	1.4382	1.2194
处理后重量（克）	1.8004	1.5435	1.6260	1.5446	1.4473	1.2271
变化度（%）	+0.69	+0.70	+0.59	+0.61	+0.43	+0.63
平均值（%）	+0.69		+0.60		+0.53	
处理前硬度	45.3	46.0	45.2	45.9	46.0	45.5
处理后硬度	37.7	39.7	37.7	39.7	39.3	85.7
保留率（%）	83.2	86.3	83.4	86.5	85.4	85.7
平均值（%）	84.8		85.0		85.6	
综合评价	耐		耐		耐	

另：外表有光泽无发粘现象。

表3.2 客户处氢氧化钠溶液耐碱性测试结果

浓度	期龄	温度℃	原重	试验后	增失重比率
10%	60d	25	7.4249	7.4054	-0.263%
40%	60d	25	6.5041	6.5162	+0.186%
40%	7d	80	14.5609	14.5633	+0.24%

从上述表中可以清楚的看出，879树脂的耐碱性是相当突出的。

3.2 标准型环氧乙烯基酯树脂的应用

在氯碱行业中，许多管道和设备均可采用以FUCHEM 879等标准型环氧乙烯基酯树脂，如电解液总管，构成电解液的腐蚀物质主要是氢氧化钠、次氯酸钠和食盐等，同时周围工业大气中含有酸性盐水和湿氯气等腐蚀性化学介质，标准型环氧乙烯基酯树脂就能较好的满足上述腐蚀环境使用要求。

在树脂应过程中，应该注意几个技术要点：1）在内衬制作时，增强材料不应选用玻璃纤维，这是因为玻璃纤维的主要成份为二氧化硅，而二氧化硅能够与碱性化学介质作用生成可溶性的物质，从而使玻璃纤维的强度急剧下降而失效，而玻璃钢中的玻璃纤维是起“骨架”作用，一旦玻璃纤维失去应有的效用，那防腐蚀内衬层强度下降明显，从而失去防腐蚀效用。因此应选择耐碱性能较好的特种纤维，可以选择锦纶、碳纤维等，其中碳纤维的强度和耐腐蚀性能是最好的，但成本也较高，所以一些厂家选用锦纶；2）因为树脂的固化度在很大程度上影响其耐腐蚀效果，玻璃钢在常温制作完毕后，树脂不能完全固化，从而不能够达到优化的耐腐蚀性能，

尤其是在碱性情况下，为了确保玻璃钢制品的耐腐蚀性能，要求玻璃钢制作厂家对玻璃钢进行后固化处理，即在制作完毕的玻璃钢制品室温放置一天后，在高温下若干小时进行后固化处理，如可置于80℃下4小时或者80℃和100℃各2小时。但一些制作厂家由于生产条件所限，没有后固化处理条件，在这种情况下，那么玻璃钢在投入使用前应在室温下或者阳光直射处放置2-4周，以尽量提高树脂的固化程度；3) 在氯碱行业中，玻璃钢装置可能接触到大量含有次氯酸盐的腐蚀性介质，此时在玻璃钢制作中，耐腐蚀内衬制作时的固化体系不应该采用常用的过氧化甲乙酮（MEKP）+钴液体系，而应该采用过氧化苯甲酰（BPO）+二甲基苯胺（DMA）等其它不含有钴元素或其它重金属的固化体系，这是必须注意的，一些厂家由于没有意识到这一点，导致玻璃钢设备在实际使用中失效，这是因为次氯酸根在钴元素等催化作用下，分解生成具有强氧性的活性氧，从而氧化腐蚀内衬层树脂，从而导致耐腐蚀内衬层很快的解体。

4、酚醛环氧乙烯基酯树脂

4.1 酚醛环氧乙烯基酯树脂是采用高环氧值、多官能的酚醛环氧树脂与甲基丙烯酸反应而成，主要用于存在溶剂、氧化性介质和高温烟气等特殊耐腐蚀性环境，玻璃钢在高温条件下树脂具有高的强度保留率，特殊的化学结构赋予了该树脂独特的理化特性：①树脂具有非常高的热变形温度（达155℃），并具有良好的力学性能；②树脂的高交联密度使其具有良好的耐溶剂性；③能耐各种氧化性介质，如双氧水、湿氯气、二氧化氯等；④良好的粘接性，包括与碳钢、PTFE等基材。表4.1是898酚醛环氧乙烯基酯树脂与其它同类树脂的比较。

表4.1 酚醛环氧乙烯基酯树脂的比较

	国外一产品		898乙烯基
	典型值*	实测值	
热变形温度（HDT）℃	149-154	137	153
抗拉强度Mpa	85	59	72
抗拉模量Gpa	3.6	3.6	3.5
断裂延伸率%	3.4	2.1	2.6
弯曲强度Mpa	131	116	112
弯曲模量Gpa	3.8	3.9	4.1
冲击强度KJ/m ²	2.4	2.0	2.0

*：国外产品典型值测试方法是按ASTM标准进行的，而实测值是按中国国家标准（GB）检测的。

4.2 酚醛环氧乙烯基酯树脂的应用

1> 在氯碱行业中，湿氯气的防腐蚀问题是主要而长期的，在上文中已经提到过，可以采用氯化不饱和聚酯树脂来达到防腐蚀的效果，但目前国内外一些厂家也采用酚醛环氧乙烯基酯树脂，酚醛环氧乙烯基酯树脂的工艺性较好，树脂的放热峰较高，在常规制作条件下，可以达到较高的固化度，在国外多年的使用经验以及我们的使用经验和试验表明：898树脂能够耐110℃的湿氯气。

2> 在电解过程中，在电解槽的槽盖会受90-95℃的湿氯气的腐蚀，同时在一些不正常生产情况下，碱性的电解液会溅到或经常性的腐蚀电解槽盖边缘，这时采用酚醛环氧乙烯基酯树脂是一个较好的选择，因为酚醛环氧乙烯基酯树脂具有较HET酸树脂更好的耐碱性，根据国外的经验，若采用HET酸树脂的电解槽盖在1-2年运行后，就会发现槽盖的边缘发生树脂受碱液的经常性作用耐腐蚀，因为HET酸树脂是一种不饱和树脂，含有较高比例的酯键，所以耐碱性相对较弱。所以综合考虑各方面的因素，酚醛环氧乙烯基酯树脂是一种比较适合电解

槽盖的防腐蚀材料。我们采用898树脂在国内若干氯碱厂制作电解槽盖已正常运行2年了，没有任何失效报告。

3> 在酸性盐水（阳极液系统）系统设备和其它一些含氯有机溶剂系统中，一些非标设备要求耐氯离子和其它一些有机溶剂（如氯丙烯、二氯丙醇、DD混剂等），这些介质的共存时的腐蚀性较强，此时采用酚醛环氧乙烯基酯树脂则可达耐腐蚀使用要求，可以代替成本较高的石墨设备等。一些适合的设备有盐酸吸收塔等。同时这类树脂也可适用一些后续加工厂中的一些FRP设备内防腐蚀，在江苏一个氯碱厂的附属农药厂，要求耐一混合介质（31%盐酸、10%甲醇、100PPM一氯甲烷、80PPM二氯甲烷的混合液），当时制作的FRP设备的内衬层树脂就是采用898酚醛环氧乙炔基酯树脂，使用效果良好。

5、结论

所以，在氯碱行业中，根据不同的使用场合以及化学介质，选择适当的热固性树脂（HET酸树脂、环氧乙烯基酯树脂等）可以达到理想的防腐蚀效果，并在设备制造中充分注意其中相关的制造细节，包括固化剂的选择、增强材料的选择等，这些热固性树脂可以在一些场合代替PVC、PP、橡胶或石墨等设备装置。

摘要: 本文就制浆造纸工艺过程中涉及到的防腐蚀问题进行了探讨,并总结了多年防腐蚀施工经验,并针对性的根据腐蚀情况进行防腐蚀材料及其防腐蚀方案的推荐。

关键词: 乙烯基酯树脂 胶泥 砖板衬里 纸浆漂白塔 污水池 玻璃钢

1、前言

制浆造纸工业作为我国国民经济的重要产业之一从上世纪80年代末开始得到了长足的发展,通过引进国外技术和设备先后新建和扩建了许多纸浆厂,如:四川雅安、福建邵武、广西南宁和贺县、广东广宁等纸浆公司(厂)。这些引进工艺,基本上都采用二氧化氯漂白技术,因此在制浆过程中会使用或产生有腐蚀性的物质,包括最终产生的废水等等。如果对这些物质所采取的防腐蚀措施不得当,所造成的后果可能不仅仅是设备使用寿命年限的大幅度缩短,更有可能产生对自然环境污染,同时对人类自身健康产生巨大威胁。因此在生产过程中如何对一些设备和基础设施进行有效的防腐蚀处理也是保证生产正常进行的重要环节之一。笔者公司作为专业的防腐蚀材料和防腐蚀技术供应商,有幸参加了几个纸业公司从设计到建设过程中的防腐蚀选材、设计和施工工作。在这里集合我们多年的防腐蚀经验和在实际工作过程中遇到的一些问题进行探讨,与大家分享。本文将着重对纸浆漂白塔和污水池这两个比较典型且腐蚀比较严重的设施进行介绍。

2、制浆造纸工艺中的防腐蚀

2.1 纸浆漂白塔

造纸过程中生成的原浆由于色泽差,需要漂白后才能用来造纸。目前世界上发达国家提高纸浆白度的重要工艺就是采用二氧化氯漂白。但二氧化氯是一种易爆、有毒及高度腐蚀性的漂白剂,因此漂白系统的设备防腐蚀处理显得极其重要。漂白塔作为漂白系统的重要设备,其防腐蚀处理方法和效果将直接影响到设备的使用寿命和生产的正常运转。

在广东鼎丰项目中,本公司的技术人员和设计院及业主的相关设计人员在查阅了大量的资料文献后发现国外主要是用采用双酚A型环氧乙烯基酯树脂的玻璃钢来制作二氧化氯的反应罐、吸收塔,漂白工段D级、C/D级的滤液槽等;用双酚A型环氧乙烯基酯树脂配制耐腐蚀胶泥来粘贴耐酸砖板的方式来对漂白工段的D级、C/D级漂白塔等设备进行防腐蚀内衬处理。在90年代,引进设备时如果一起引进防腐蚀材料,不但增加了投资,且引进的耐蚀树脂和胶泥由于有贮存期不超过3—6个月及需冷藏运输、存放的限制,给现场施工带来极大困难。经过我们反复论证和多次对比实验,最后决定选用上海富晨化工有限公司的标准型双酚A环氧乙烯基酯树脂FUCHEM854来取代国外某品牌的树脂作为基体材料。在这里主要介绍选材过程中所做的一些对比实验及最终选择FUCHEM854树脂的原因。

首先对双酚A环氧乙烯基酯树脂的一些性能做些简单介绍,并对两种树脂的一些典型性能做一个比较。

2.1.1 树脂性能

标准型双酚A环氧乙烯基酯树脂是由甲基丙烯酸与双酚A环氧树脂通过反应合成的乙烯基树脂,已溶于苯乙烯溶液,具体分子结构示意图见图1。该类型树脂具有以下特点:

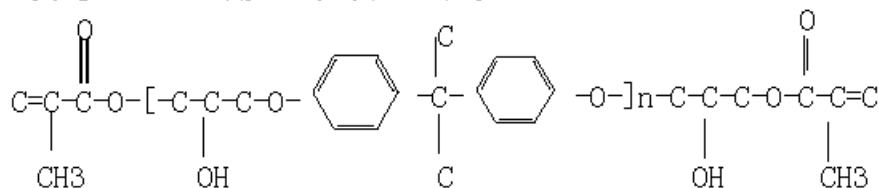


图1 标准型双酚A环氧乙烯基酯树脂分子结构

- 1) 在分子链两端的双键极其活泼，使乙烯基树脂能迅速固化，很快得到使用强度，得到具有高度耐腐蚀性聚合物；
- 2) 采用甲基丙烯酸合成，酯键边的甲基可起保护作用，提高耐水解性；
- 3) 树脂含酯键量少，每摩尔比耐化学聚酯（双酚A-富马酸UPR）少35-50%，使其耐碱性能提高；
- 4) 较多的仲羟基可以改善对玻璃纤维的湿润性与粘结性，提高了层合制品的力学强度；

由于仅在分子两端交联，因此分子链在应力作用下可以伸长，以吸收外力或热冲击，表现出耐微裂或开裂。表1是两种标准型双酚A环氧乙烯基酯树脂典型性能的比较

表1 两种标准型双酚A环氧乙烯基酯树脂典型性能比较

	一国外产品	854乙烯基
HDT ℃	105	105
抗张强度Mpa	81	82
抗张模量Gpa	3.3	3.28
断裂伸长率%	4.7	4.8
弯曲强度Mpa	116	115
弯曲模量Gpa	3.6	3.7

上述数据，可以确定在力学性能上FUCHEM854完全可以达到国外树脂的水平，接下来重点就是防腐性能的比较实验。

2.1.2 耐蚀试验

2.1.2.1 试验用主要原材料

FUCHEM—854乙烯基酯树脂，

国外通常采用的某品牌乙烯基酯树脂，

2.1.2.2 试样制作

树脂与耐酸粉料按比例充分搅和均匀后，倒入(3×3×3)cm³模具内，1天后脱模，常温养护28天后待用。

2.1.2.3 浸泡条件

浸泡温度：85±2℃，在电热恒温水浴槽内进行

浸泡时间：1000h

浸泡介质：①CL₂：CLO₂=4：1(重量比，均为100%纯度，用药量3%，按有效氯计)

②CLO₂：NaOH=7.5：1(重量比，均为100%纯度，用药量CLO₂为1.5%，NaOH为0.2%)

2.1.2.4 试验项目

① 试件外观

② 试件抗压强度保留率

③ 试件重量变化率

2.1.2.5 评定标准

采用《工业建筑防腐蚀设计规范》国家标准管理组确定的耐蚀树脂胶泥评定标准,见表2

表2 树脂胶泥的评定标准

级别	失重%	增重%	强度%	外观
耐	> -0.5	< +3	> -20	试件除颜色外，外观无明显变化
尚耐	-0.5 ~ -3.0	+3 ~ +8	-20 ~ -40	试件表面略有起粉、粗糙
不耐	< -3	> +8	< -40	试件起鼓、起泡、发酥、发软、掉角、脱皮、裂纹、破碎等

表3 试验结果

介质	项目	854	进口树脂
Cl ₂ /ClO ₂ =4:1	重量变化率%	0.3274	0.3534
	强度保留率%	87.43	85.51
	外观	好	好
ClO ₂ /NaOH=7.5:1	重量变化率%	0.2572	0.2958
	强度保留率%	88.98	87.86
	外观	好	好

*: 表内每个数据均为3个试样的平均值。

2.1.2.7 试验小结

根据评定标准，两种树脂都可以作为该段防腐区域的防腐蚀材料。在综合了技术、经济评价的基础上，最终选定FUCHEM—854乙烯基酯树脂胶泥作为C/D段和D段碳钢漂白塔内衬砖板衬里的主要材料。

2.1.3 耐蚀胶泥与施工

2.1.3.1 耐蚀胶泥性能

由FUCHEM—854乙烯基酯树脂、耐蚀粉料按比例搅拌而成的耐蚀胶泥，采用过氧化甲乙酮和环烷酸钴引发促进体系。树脂胶泥的物理性能见表4

表4 FUCHEM—854 乙烯基酯树脂胶泥的物理性能

项目	性能指标
抗压强度MPa	88.2
抗拉强度MPa	16.3
粘接强度MPa	2.8(与耐酸砖)
	2.0(与钢板)
抗弯强度MPa	41.5
吸水率%	0.13
抗渗性MPa	>1.5
耐磨耗%	>0.020
最高使用温度/℃	100

2.1.3 砖板衬里施工步骤

- (1) 碳钢塔体表面喷砂处理Sa 2.5级。
- (2) 封闭层底涂，涂FUCHEM-854乙烯基酯树脂二道。
- (3) 衬贴无碱无捻方格平纹布（ $\delta=0.2\text{mm}$ 厚），三层。（塔顶盖内衬布七层）
- (4) FRP隔离层上，面涂FUCHEM-854树脂一道，撒布细石英砂。
- (5) 异型砖排列、砌衬一层砖（ $\delta=50\text{mm}$ 厚）。（或标形砖 $\delta=20\text{mm}$ 厚，双层）

2.2 污水池

在污废水处理池中，由于污水中含有大量的腐蚀性介质，如含有废酸、氧化性化学品等，对以混凝土为基础的处理池其腐蚀性是较大的，未经防腐蚀处理的砼处理池，一般情况下，2-3个月就会出现池表面的损坏、强度明显下降。因此，必须对混凝土基础的处理池进行防腐蚀处理，针对纸浆行业的情况，可选用整体玻璃钢（FRP）内衬和乙烯基树脂鳞片（VEGF）内衬方式。

2.2.1

玻璃钢衬里是最常见的防腐蚀处理方法，它是利用玻璃纤维增强塑料（俗称“玻璃钢”）结构在混凝土基础上形成一层防护，玻璃钢衬里具有整体性、抗渗性好和造价合理的特点，同时选用适当的防腐蚀树脂就能够达到良好的防腐蚀效果。在玻璃钢衬里防腐蚀工法中，一般采用玻璃纤维加玻璃纤维短切毡或表面毡的复合结构，厚度在1-3mm之间。

目前在国外已经很少采用环氧树脂用于防腐蚀工程制作了，一般情况下会采用环氧树脂改性的乙烯基酯树脂，乙烯基树脂正逐渐成为防腐蚀材料的首选材料。环氧乙烯基酯树脂是由环氧树脂与甲基丙烯酸通过开环加成化学反应而制得。它保留了环氧树脂的基本链段，又具有不饱和聚酯树脂的良好工艺性能，而这些特殊的化学结构赋予了乙烯基树脂较环氧树脂更好的工艺特性、耐腐蚀性和耐候性。目前常规的双酚A型乙烯基树脂的室温固化收缩率为3%左右，而我们选用低收缩FUCHEM891乙烯基树脂的收缩率 $<1\%$ ，较环氧树脂的线收缩率也低，这种树脂更具有高耐蚀性、与填料良好的浸润性的特点，尤其适合胶泥的制作或者玻璃钢内衬制作。目前，在国内一些纸浆工厂（金光纸业等）均有成功的应用案例。下面是FRP衬里的施工过程及要点：

1> 封底层：在经过处理的基层表面，均匀地涂刷封底料，不得有漏涂、流挂等缺陷，自然固化不宜少于24 h。

2> 修补层：在基层的凹陷不平处，应采用树脂胶泥料修补填平，自然固化不宜少于24 h，用树脂胶泥料修补刮平基层。

3> 间歇法树脂玻璃钢铺衬层的施工，应符合下列规定：

- (1) 玻璃纤维布应剪边，涤纶布应进行防收缩的前处理。
- (2) 先均匀涂刷一层铺衬胶料，随即衬上一层纤维增强材料，必须贴实，赶净气泡，其上再涂一层胶料，胶料应饱满。
- (3) 应固化24 h，修整表面后，再按上述程序铺衬以下各层，直至达到设计要求的层数或厚度。
- (4) 每铺衬一层，均应检查前一铺衬层的质量，当有毛刺、脱层和气泡等缺陷时，应进行修补。
- (5) 铺衬时，同层纤维增强材料的搭接宽度不应小于50 mm，上下两层纤维增强材料的接缝应错开，错开距离不得小于50 mm。阴阳角处应增加一至二层纤维增强材料。

4> 连续法树脂玻璃钢铺衬层的施工，应符合下列规定：

- (1) 平面一次连续铺衬层数或厚度，以不应产生滑移，固化后不起壳、脱层为限。
- (2) 立面一次连续铺衬层数或厚度，以不应产生滑垂、固化后不起壳、脱层为限。

(3) 铺衬时, 上下两层纤维增强材料的接缝应错开, 错开距离不得小于50 mm, 阴阳角处应增加一至二层纤维增强材料。

(4) 应在前一次连续铺衬层固化后, 再进行下一次连续铺衬层施工。

(5) 连续铺衬到设计要求的层数或厚度后, 应自然固化24 h, 即可进行封面层施工。

5> 树脂玻璃钢封面层的施工, 应均匀涂刷面层胶料。当涂刷两遍以上时, 待第一遍固化后, 再涂刷一遍。

2.2.2

所谓的乙烯基树脂鳞片衬里, 就是将具有一定片径和厚度的玻璃鳞片, 分别与各类耐腐蚀树脂等混合, 经专用机械配制而成的胶泥(涂料), 再经施工涂敷于混凝土表面, 室温固化后所得到防腐蚀内衬。根据树脂基体的不同, 有二种可供选择: 一种是环氧树脂鳞片胶泥; 另一种乙烯基酯树脂鳞片胶泥(vinyl ester glass flake mortar), 简称为VEGF鳞片胶泥。相对而言, 后者的综合性能包括耐腐蚀性能和耐温性能均优于前者。VEGF鳞片胶泥具有以下特点:

- (1) 耐腐蚀性能好: 由于VEGF鳞片材料采用的基体树脂是高性能的乙烯基酯树脂, 该类型树脂具有较环氧树脂更好的耐腐蚀性能;
- (2) 较低的渗透率: VEGF鳞片材料的抗水蒸汽渗透率比普通环氧树脂涂料高6-15倍, 比普通环氧FRP高4倍;
- (3) VEGF鳞片材料具有较强的粘结强度, 因而VEGF鳞片材料涂层不易产生龟裂、分层或剥离, 附着力和冲击强度较好, 从而保证较好的耐蚀性;
- (4) 耐温差(热冲击)性能较好: 涂层中由于含有许多玻璃鳞片, 因此消除了涂层与基材之间的线膨胀系数的差别, 以避免由于温差等因素而造成的脱层情况。
- (5) 耐磨性好: VEGF鳞片材料在固化后的硬度较高, 比普通醇酸漆高2-3倍, 耐磨性较好, VEGF涂层在受外机械损伤时的破坏是局部的, 其扩散趋势小, 只需在该处作简单的处理即可进行修复, 并不影响使用性能, 具有修补性好的特点
- (6) 工艺性较好: 由于VEGF鳞片材料的固体成份较高, 可以一次性成较厚的涂层, 对于一些工期较紧的工程项目, 可以采用大面积无气喷涂的施工, 最大限度的缩短工期。

所以综上所述, VEGF鳞片衬里不失为一种相对经济而有效的防腐蚀形式, VEGF衬里不仅可以提供有效的防腐蚀保障, 更可以降低综合成本(包括材料成本和施工成本), 同时也没有特别高的施工要求或难度, 可以很好的适用于一些玻璃钢不是特别适用的工况, 如使用温度相对较高、大面积施工或含大量粉尘冲击的腐蚀环境。

2.2.1 胶泥施工过程及要点

在工业污水处理池等混凝土基层上施工的方法及过程相当简单, 具体的使用过程如下:

- (1) 基础混凝土要求养护期不少于28天, 表面含水率应 $< 6\%$ 。首先中和去掉表面的碱性物质, 并之后利用喷砂或其它机械方法去除混凝土表面浮灰, 清理干净后, 然后用VEGF封闭底涂打底充分浸透, (很多公司没有这种材料, 基面强度不够出现涂层剥离); 固化后施工VEGF底涂一两道, 干后施工下一工序;
- (2) 用手工泥刀刮镘刮(镘刮每道厚1mm左右)或滚涂、刷涂、喷涂工艺, 硬化后进行下层施工, 直至达到规定厚度。一般在每涂1mm厚度时进行检测, 以确认涂层是否有针孔及其它瑕疵;
- (3) 凹凸部位, 适当增加厚度, 或用FRP复合使用; 用VEGF树脂罩面一至二道;

2.3 玻璃钢设备的防腐材料选择

制浆造纸工艺中还涉及到蒸煮、涂布、加工等环节，在这些环节中大量的物质也有很强的腐蚀性，所以涉及到这些工艺的一些设备及输送环节都需要严格的防腐蚀处理，目前在纸浆行业中有许多玻璃钢设备的成功应用。防腐蚀树脂的选择可据不同部位选用不同的树脂，但主要防腐蚀部位是传输高温湿氯气的管道，现在基本都采用玻璃钢结构。该设备中的防腐蚀树脂可选用HET酸树脂或酚醛环氧乙烯基树脂。

HET酸树脂（如791H树脂）最大用途就是耐高温湿氯气。HET酸树脂的耐腐蚀作用机理比较复杂，通常认为HET酸树脂与湿氯气反应生成一层“氯奶油”（氯化过程），该层结构起到保护作用，延缓或阻止树脂的进一步腐蚀从而达到防腐蚀目的。一般情况下，在FRP设备运作的前几年中，氯化过程或渗透过程会持续进行，一般可穿过1层C-玻表面毡和2层E-玻纤毡，试验表明：氯化后树脂的密度和硬度越高，则氯化过程越慢。因此，在HET酸树脂的实际使用过程中，根据实际操作温度、使用介质及生产工艺等具体情况的不同，在对FRP的耐腐蚀层的厚度及铺层结构的设计过程中，考虑到腐蚀裕量。根据NBS 15-69或ASTM C 582中的防腐蚀设计标准，玻璃钢设备应设置腐蚀裕量层和防腐蚀层，腐蚀裕量层可以补偿因氯化作用而损失的耐腐蚀层，并允许一定程度的氯气渗透。这两层加起来的厚度一般为6-9.5mm，在氯气输送管道中可以增加毡铺层以增强耐腐蚀性能。

但目前国内外一些厂家也采用酚醛环氧乙烯基酯树脂，酚醛环氧乙烯基酯树脂的工艺性较好，树脂的放热峰较高，在常规制作条件下，可以达到较高的固化度，在国外多年的使用经验以及我们的使用经验和试验表明：FUCHEM 890树脂能够耐110℃的湿氯气。

在制作玻璃钢时，应该注意以下几点

- (1) 在FRP制品外侧，制品应该不透光，以防止氯气/氢气由于光引发引起爆炸。因此，最外层应加入紫外线吸收剂。外层结构用玻璃纤维毡结构以获得较高的树脂含量，以增强FRP耐环境腐蚀性能。
- (2) 在大径的管道制作中，一般采用缠绕工艺，外层的结构层采用连续玻纤铺层，但在内侧防腐蚀层制作中，一般采用毡，且铺层厚度至少达到9.5 mm。
- (3) 另外，防腐蚀层的边缘需用C-玻毡以加强，一般为至少为1层或2层。

3、展望与评价

自1990年代第一次尝试采用国产FUCHEM—854乙烯基酯树脂应用于纸浆厂漂白系统和污水池的防腐蚀处理取得全面成功以后，随后在众多的同类工程中，上海富晨化工有限公司的防腐蚀材料得到了大量的应用。我们将继续努力，为防腐蚀工业做出更大的贡献。

摘要：本文介绍了食品级及高纯水FRP设备中的制作要求，包括树脂的选择以及固化系统等。

关键词：食品级 高纯水 玻璃钢 树脂

1、前言

这几年由于居民生活水平以及居住条件的提高，较多的一些新的民用建筑大量产生，从而带动了一些食品水以及饮用水容器的要求越来越高；同时随着工业的迅速发展，尤其是食品厂、电厂、电子工业工厂的大量新建，对于水质的要求也是越来越高，工业中就需要大量水达到食品级甚至高纯水的要求，那就对用于水处理的容器提出了更高的要求。而这几年随着玻璃钢制品的优越性得到很好的体现，越来越多的厂家采用了玻璃钢容器用于食品级处理，以及用于高纯水装置的制作。但在食品级FRP器制作中还存在一些具体的技术细节，在此我们根据多年的产品应用经验一并总结以飨业界用户以及最终用户。

2、概述

这是玻璃钢应用的一个新领域，玻璃钢优良的耐蚀性能意味着这种材料具有活泼、不污染的特性，理所当然地成为高度清洁物品如贮存高纯水、药品、酒、牛奶之类的可选用材料。国外近十年在这项领域有了较大的发展，美国日本均有加工这类制品的专业工厂，在应用方面积累了较多的经验。据悉，国内也已着手制定了这方面的规程，与一般耐腐蚀FRP不同，在食品、高纯水领域的应用，对玻璃钢有着严格的要求，并受到食品、卫生检验部门的法律限制。

3、食品级及高纯水级设备制作要求

但为了使树脂（尤其是不饱和树脂）及其玻璃钢制品达到食品级要求和高纯水要求，必须明确规定其可用原材料范围，采用合理的成型制造工艺及后处理工艺，并制订各种符合实际应用条件的标准。所有这些需要全行业科研、生产与管理部门协同努力才能做到。

3.1 树脂及辅料的选择

食品级树脂和食品级玻璃钢制品是互相连贯而密不可分的两个方面。要使玻璃钢制品成为可经常接触食品的制品，必须先使树脂成为食品级树脂，树脂中必须不含不利于身体健康的化学成分，或在单体状态虽有害于健康但可确保在交联固化后无害，所以在制作食品级FRP时，首先要选择具有食品级认证的树脂。要求一般的可选用通用的邻苯型不饱和聚酯，但要求较高时(如高纯水)应选用食品级乙烯基酯和食品级双酚A型不饱和聚酯树脂。但不能用环氧酚醛型乙烯基酯和氯化溴化等阻燃型不饱和聚酯。由于目前树脂选择的丰富性，所以选择环氧树脂用于食品级FRP容器的制作比较少，但环氧树脂也可用于食品级制作，但应该尽量选用水基环氧树脂，或者选用大分子量的胺类固化剂，而不应T31等常规的环氧固化剂，所以一般厂家选用较少，在此就不详述了。

此外对不饱和树脂用的固化剂的品种和用量均有规定：

(1) 促进剂 总量不能超过树脂总重量的1.5%的可用的促进剂有环烷酸钴，环烷酸钙；限量0.4%的促进剂有N，N-二甲苯胺（DMA）、N，N-二乙基苯胺；限量0.05%的促进剂有乙烯基氢氯化胍、氯化苄基三甲胺、氯化三甲基胺。

(2) 引发剂 总量不超过树脂总重量的1.5%。如单独用过氧化甲乙酮，总量可不超过2%。允许应用的引发剂包括过氧化甲乙酮（MEKP），过氧化苯酰（BPO），过氧化氯苯酰，过氧化月桂酰，过苯甲酸叔丁酯，异丙苯过氧化氢，过氧化二异丙苯，偶氮二异丁腈。

3.2 制造工艺

对成型工艺的要求是固化程度高，残留苯乙烯含量低的玻璃钢，玻璃钢必须要后固化后，在使用前必须经过清洗和消毒处理，有时设备表面还须用专门方法进行处理，不同的处理方法效果也是不同的。Hifachi化学公司的试验结果表明，在玻璃钢容器存放高纯水，水的电导性随时间而增加，而用乙烯基酯树脂比双酚A型聚酯的电导增加要少；用甲法处理的比乙法要好，其指标接近聚四氟乙烯容器里存放的高纯水变化指标(见表3-1所示)，但在高纯水流动的设备里，经24小时流动后，电导就可保持恒定。在细菌检测中发现，玻璃钢容器中，随着浸泡时间增加，细菌含量逐渐减少，其中以乙法处理的乙烯基酯树脂为最佳(见表3-2)。纯水中含金属离子的测量表明(见表3-3)玻璃钢容器里基本不含 K^+ 、 Na^+ ，而Si离子随时间增加浸泡含量恒定，但Cu、Zn离子随时间延长而增加，但从何处来尚不明确，而且与树脂的种类和处理方法无关。

表3-1 高纯水电导随时间变化 ($\mu\text{s}/\text{cm}$)

树脂和处理方法 浸泡时间	聚四氟乙烯容器	双酚A树脂		乙烯基酯树脂	
		甲法	乙法	甲法	乙法
7d	0.35	1.40	4.75	0.75	1.50
3d	0.91	5.04	10.30	1.20	2.15
7d	1.12	9.35	20.47	1.48	6.03

表3-2 高纯水细菌含量随浸泡时间变化 (%)

树脂和处理方法 浸泡时间	氟塑料容器	双酚A树脂		乙烯基酯树脂	
		甲法	乙法	甲法	乙法
104d	104	66	92	36	1
160d	131	83	52	47	3
240d	63	125	42	55	7

细菌的百分变化 = (处理后的高纯水细菌数) / (处理前的高纯水的细菌数)

3.2.1 玻璃钢的固化程度控制

食品级工业用的玻璃钢要求固化完全，固化程度高。因此，在不饱和树脂的制作中，推荐使用过氧化甲乙酮 (MEKP)、钴促进液和二甲基苯胺 (DMA) 复合的固化系统，但一般不推荐直接用BPO+DMA的固化系统，加入引发剂量要确定，如过氧化甲乙酮，通常为树脂量的1%，只改变促进剂的量来控制固化速度，温度对固化速度有较大的影响，要控制适当。固化速度太快，容易开裂，生成聚合物分子量低，影响耐蚀性。

3.2.2 残留苯乙烯含量的控制

残留苯乙烯的量对食品级玻璃钢制品是一个重要的技术指标。残留的苯乙烯给制品带来难闻的臭味，迁移给接触的食品，对健康也有轻度的影响。当残留苯乙烯含量低于0.1%，玻璃钢性能呈最佳状态，也达到了食品级玻璃钢的卫生指标要求。

降低残留苯乙烯含量可采取以下措施：

- ① 表层制品，添加抑制苯乙烯散发剂，防止苯乙烯的损失而使固化不完全；
- ② 若所用树脂的苯乙烯含量低于40%，则需补加苯乙烯，否则交联剂量不足，造成固化不完全；
- ③ 施工温度应不低于15℃。

3.2.3 FRP制品的后处理

遵循上述限定的原材料范围及合理的成型工艺制得的FRP制品，还不能满足食品级的要求。此时存在的突出问题是残余的游离苯乙烯会由玻璃钢材料中迁移到所接触的食品中。

理论上讲，在固化过程中聚酯分子中的不饱和双键和苯乙烯单体中的双键，在引发剂作用下，发生交联反应要进行到全部单体消耗完才能停止。但是，一旦发生交联反应，树脂黏度迅速增加，逐渐转变成固态，反应变得迟缓，制品中就存留有未反应的苯乙烯单体。

手糊、喷射、缠绕、注射等各种成型方法如仅在室温下固化，其苯乙烯残余量很高。例如采用用量为1%的过氧化甲乙酮，加适当环烷酸钴固化树脂，固化后苯乙烯残余量可达5%~11%，如在室温下继续存放5个月，残余量可降为1%。而在食品容器用玻璃钢中要求苯乙烯残留量控制在0.1%左右。研究结果表明：为使玻璃钢制品达到食品级要求，必须在室温固化后，增加后固化工艺，并必须经过最终的蒸汽冲洗。美国FDA标准也明确规定：“最终制品中所含已交联反应的聚酯树脂，在第一次接触食品前要经过彻底清洗”。

意大利食品科学协会根据健康研究所的实验，接受玻璃钢管道及容器的苯乙烯残余量为0.02%。它们的后固化工艺为100℃条件下3h，最后蒸汽冲洗时间为2h。按照这种标准的后固化工艺和前述玻璃钢成型工艺所制得的制品完全符合食品级要求。

表3-3 高纯水中金属离子含量的变化 (%)

树脂和处理方法 浸泡时间		聚四氟乙烯容器	双酚A树脂		乙烯基酯树脂	
			甲法	乙法	甲法	乙法
1d	Zn	0.39	0.53	0.61	0.40	0.60
	Cu	0.15	0.44	0.45	0.58	0.67
	K	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	Si	0.34	0.32	0.32	0.28	0.33
	Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3d	Zn	0.50	0.85	0.79	0.62	0.79
	Cu	0.38	0.71	0.67	0.69	0.94
	K	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
	Si	0.34	0.29	0.32	0.27	0.31
	Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7d	Zn	0.67	0.91	0.90	0.76	0.62
	K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Si	0.33	0.33	0.34	0.28	0.30
	Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

3.3 设计安装上的要求

玻璃钢的设计要有利于内外清洗的方便，因此设计上对进出口、接口、喷嘴及支撑等处均要特别考虑周到，此外对玻璃钢接触食品的表面要求每平方英寸内玻璃钢中的萃取物应不超过0.1mg，因此，玻璃钢单位面积所含容积的大小也有影响，一般大容器单位面积含容积大则要求低些，小容器则要求高。另外，由于食品直接与玻璃钢接触的是其表面层，因此对玻璃钢表面更求严格，一般可采用多层结构形式。表面层要求是符合卫生标准要求，具有好的防腐性和防渗漏性。可采用胶衣或富树脂层。

4、食品级树脂和玻璃钢制品的标准

使用于食品级树脂和玻璃钢制品规定的原材料，采用食品级玻璃钢制品的成型工艺以及采用后固化工艺和蒸汽冲洗，一般可以使玻璃钢制品符合食品级要求，但为了确保达到这一点，必须制订食品级树脂和玻璃钢制品的检验标准。

由于食品这一领域范围很宽，食品的化学性质、物理状态各有不同，介质环境(如温度、压力、有无振动等)也各不相同，以及玻璃钢制品的尺寸、形状不同和成型工艺方法的不同因而实际上很难制订出一个性能数据与检验方法统一的标准，所以必须根据实际情况分别制订具体的产品标准和适应性较宽的方法标准。

从具体的产品标准来说，主要是针对某一种已定型的产品，如对圆筒形葡萄酒贮罐、啤酒运输罐、冷冻鱼、肉类库房壁板、水果贮仓、饮用水箱、粮仓等，应分别制订标准。例如日本JIS标准对高位水槽的性能，除规定了各项机械强度、弹性模量；硬度、吸水率等指标外，又具体规定了饮用水的溶解性能指标(见表13-2)。日本对试验方法也有明确规定，例如蒸发残留物的测定方法是：首先把表面积为60cm²的试样(全部表面用和水槽内表面相同的树脂制造)水洗1h，然后浸泡在含残留氯约2%的1L自来水中，在不与外部通气的暗处，于(20±2)℃下放置6h。把浸过试样的水与未经浸泡试样的水对比检验，采用蒸发干燥法测定两者残留物的重量差，即得蒸发残留物值。表4-1中规定为30mg/kg，这是相当严格的。

表4-1 日本的饮水高位水槽溶解性能指标

项目	要求指标	项目	要求指标	项目	要求指标
臭气及异味	无异常	高锰酸钾消耗量	10mg/kg	残留氯气	0.2mg/kg
浊度	<2度	酚	0.05mg/kg	氢离子度	pH=5.8~8.6
色度	<5度	蒸发残留物	30mg/kg	重金属含量	铅含量0.1mg/kg

在适应面较宽的检验方法方面，如残余苯乙烯的检测方法，在西欧通用气相色谱分析法，对色谱仪的测定程序也有专门的说明。测试时，试样要磨细，用二氯甲烷萃取，物料细度、萃取温度与时间等都会影响萃取效果，必须建立严格的操作规程，规定试样要磨成粉末状，在室温25℃下萃取7天，然后用气相色谱仪对萃取物进行分析，测出苯乙烯残余量。测定过程也相当麻烦。

对于不饱和聚酯树脂的检验方法和指标，美国FDA标准作出了适应性很灵活的规定，含有或不含有上述任何材料(即辅助材料、增强材料、其他材料)的并在最终形态上接触食物的已交联的聚酯，当用溶剂或用多种代表食物性质的模拟溶剂，在符合其应用条件特点的时间与温度下萃取时，应达到以下萃取限量：

①当测试用食物模拟溶剂为水或8%~50%时醇时，纯氯仿可溶性萃取物≤1.11mg/m²(0.1mg/ft²)食物接触表面；

②当测试用食物模拟溶剂为庚烷时，总不挥发性萃取物≤1.11mg/m²(0.1mg/ft²)食物接触表面。

由此可见，在检查方法中要求：

①采用食品的模拟液体；

②模拟实际应用条件(时间与温度)作为检测条件。

在这种情况下采取不同的萃取方法：测定其蒸发残渣，给以定量限制，作为是否可用于接触食品的检验标准，其适应灵活性就很大了。

综上所述，为了使不饱和聚酯树脂及其玻璃钢制品达到食品级要求，必须明确规定其可用原材料范围，采用合理的成型制造工艺及后处理工艺，并制订各种符合实际应用条件的标准。所有这些需要全行业科研、生产与管理部门协同努力才能做到。



专业服务 创造价值
Focusing Service Value Frontier

Add: 上海市漕溪路251号5-21B (200233) | Tel: 021-64759140 | E-mail: fuchem@online.sh.cn | www.fuchem.com