

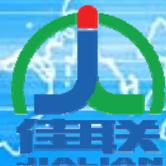


喷涂聚脲弹性体工程关键技术 的控制

报告人：刘培礼



海洋化工研究院青岛佳联研发生产基地



目 录

- ❖ 前 言
- ❖ 1. 喷涂体系的选择
- ❖ 2. 表面处理
- ❖ 3. 底漆
- ❖ 4. 聚脲的固化及收缩率
- ❖ 5. 聚脲涂层的厚度
- ❖ 6. 施工质量的控制
- ❖ 结 论



前言

- ❖ 聚脲弹性体由于其不含溶剂、固化速度快、对温度/湿度不敏感、物理强度高等特点，因此自1985年诞生以来，在防腐、防水、耐磨等领域获得了巨大的商业应用。
- ❖ 部分原材料厂商或施工商过分夸大聚脲的技术优势及施工优势，致使部分工程失败，给客户带来经济损失的同时，也对聚脲在某些行业的发展产生了负面的影响。
- ❖ 聚脲工程是一种系统工程，材料是**基础**，设备是**保证**，施工是**关键**。三者缺一不可。

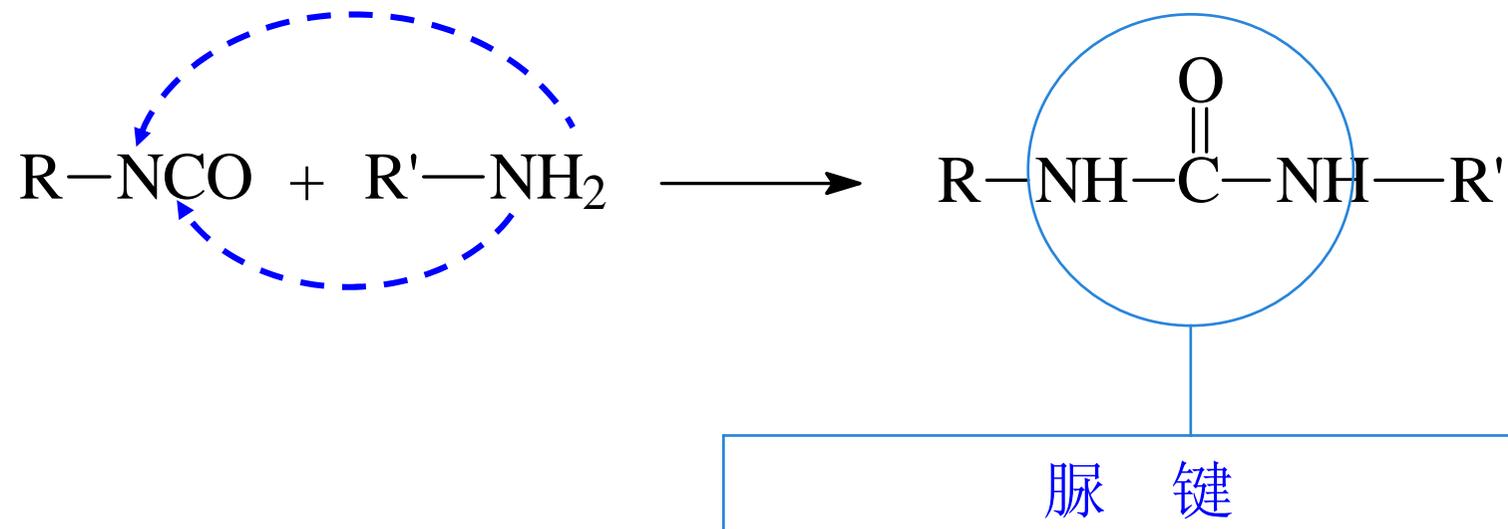




1 喷涂体系的选择-聚脲的定义

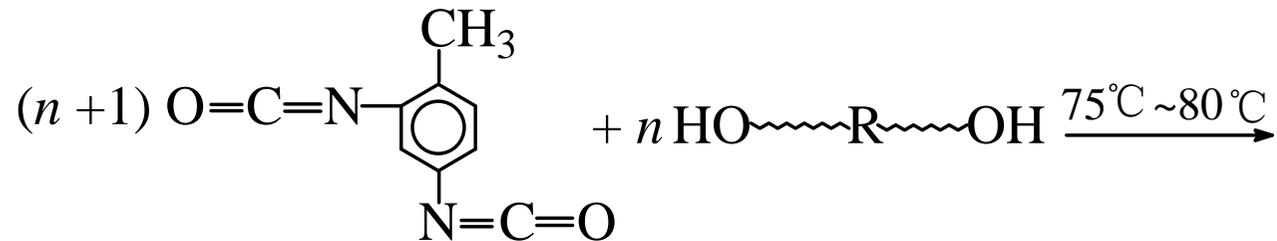
双组分体系:

- ❖ 异氰酸酯组分（预聚体或半预聚体），反应基团为-NCO;
- ❖ 树脂组分，反应基团为-NH₂ -NH;
- ❖ 反应生成脲键。

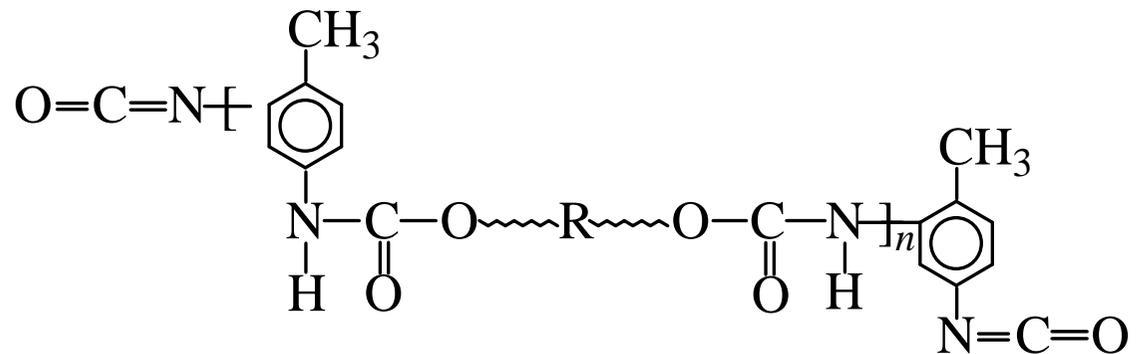




1 喷涂体系的选择-聚脲的定义



A组份



B组份 MOCA、E100、MDA、E300等，
用变比例设备喷涂(2:1, 3:1, 4:1等)

Primeaux added, "It should be noted that 'polyurea' is a description of a technology and it in itself is not a coating/lining system.



美国防护涂层协会 SSPC
《基于性能的、快速或中等固化速度的脂肪族聚脲面漆》
本标准明确规定包含聚氨酯/脲，即半聚脲

评价材料性能的依据是标准，而不是化学配方！

SSPC-Paint 39
April 1, 2004

SSPC: The Society for Protective Coatings

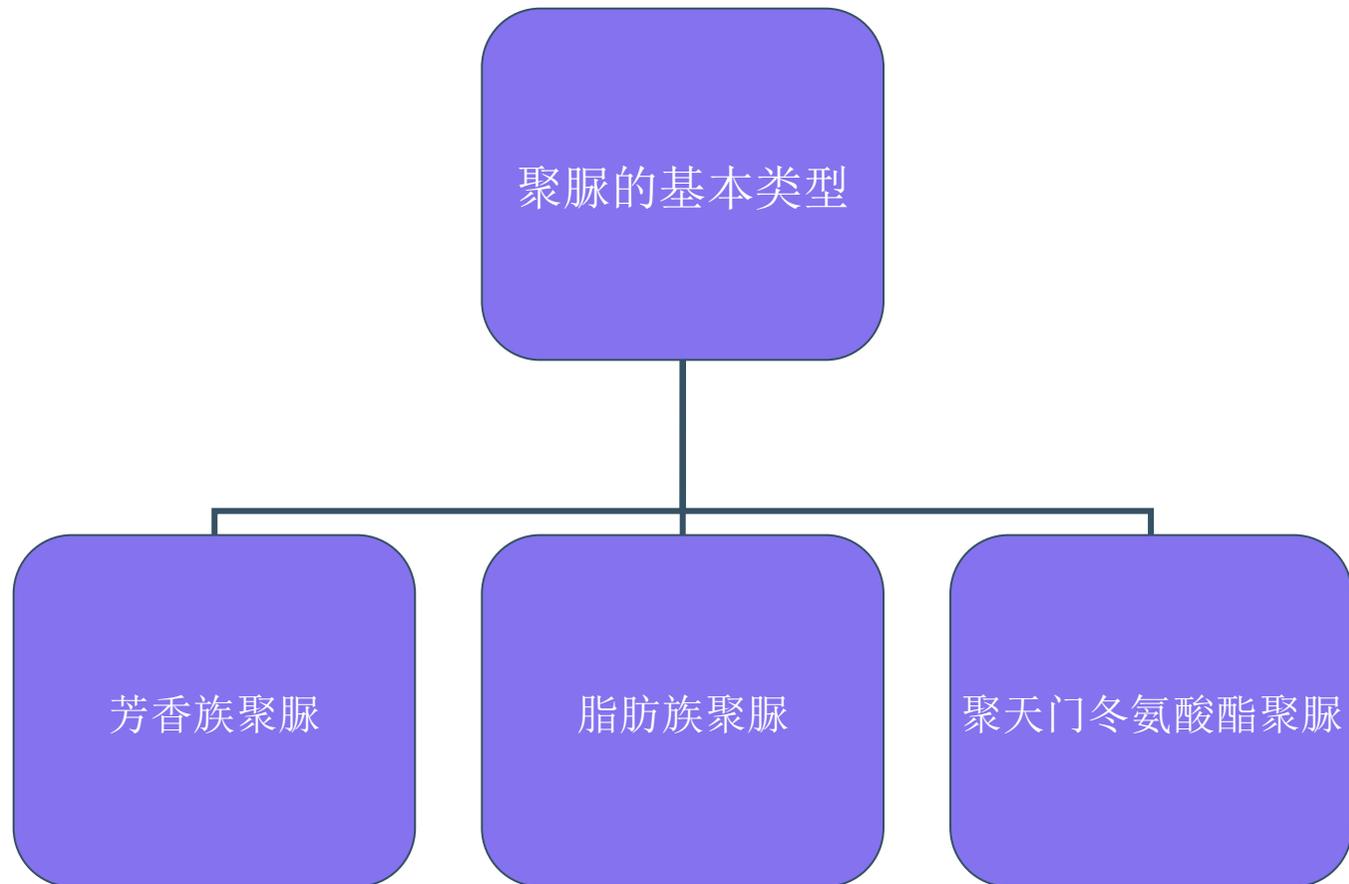
PAINT SPECIFICATION NO. 39

Two-Component Aliphatic Polyurea Topcoat
Fast or Moderate Drying, Performance-Based

12.2 HYBRID SYSTEMS: The coating may be modified with light-stable polyols, such as acrylics or polyesters, to form hybrid systems. Hybrid systems that meet the performance requirements of this specification typically contain approximately 70% amine functional resins by weight solids of the non-isocyanate co-reactants. This 70% value is not a mandatory compositional requirement of this specification but is offered as an informational guideline for formulation purposes.



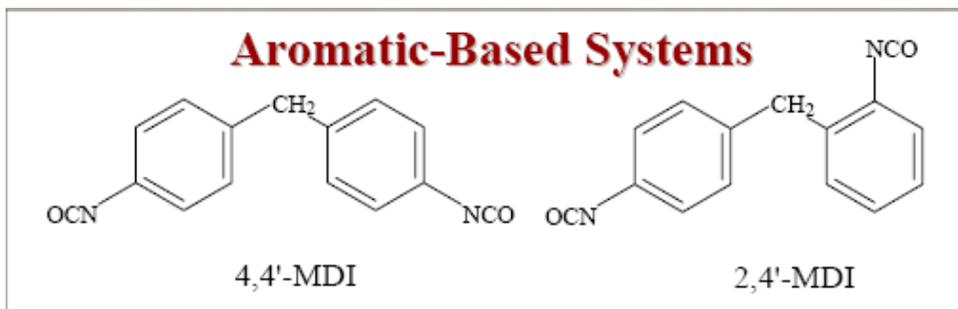
1 喷涂体系的选择-聚脲的基本类型



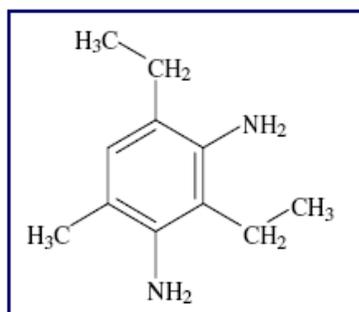


1 喷涂体系的选择—芳香族聚脲

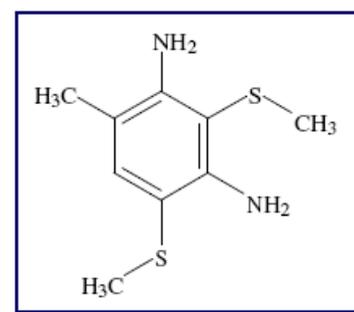
❖ 异氰酸酯



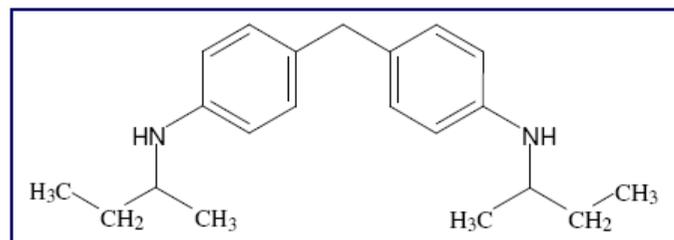
❖ 扩链剂



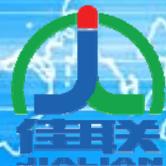
ETHACURE® 100



ETHACURE® 300

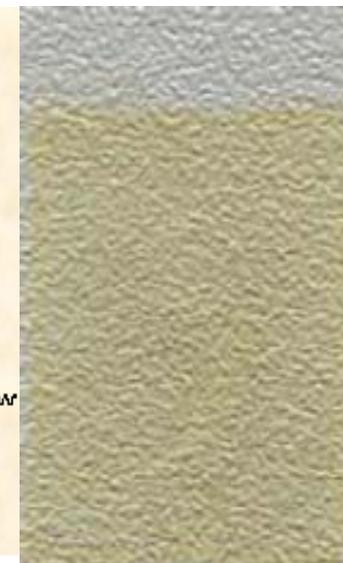
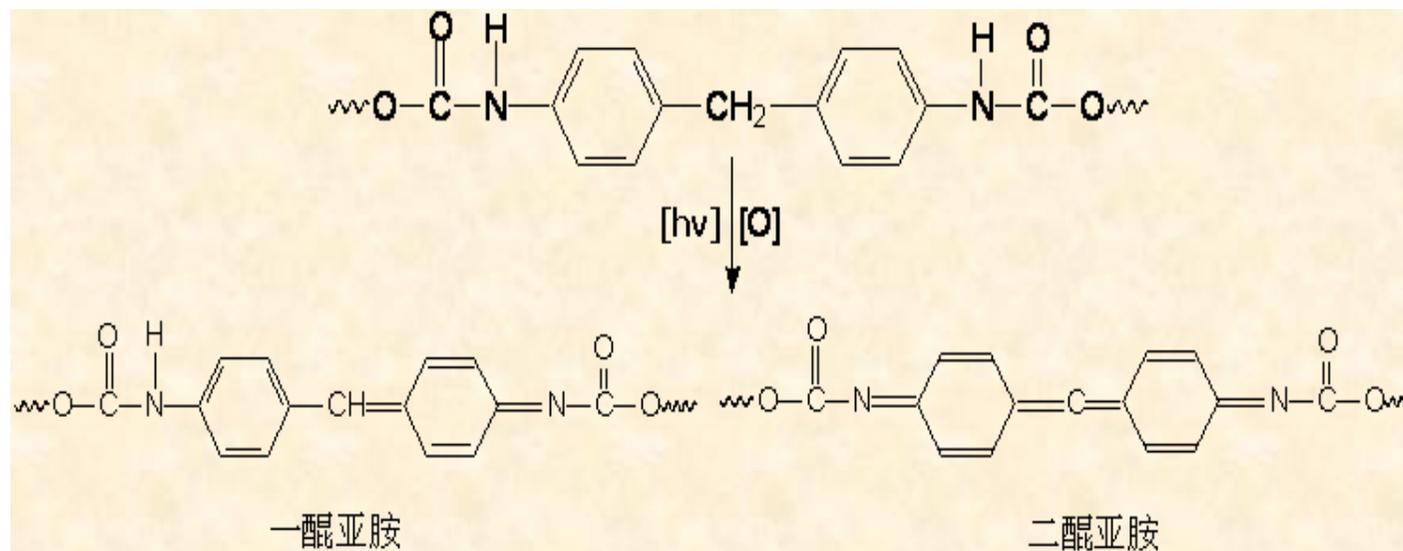


UNILINK® 4200

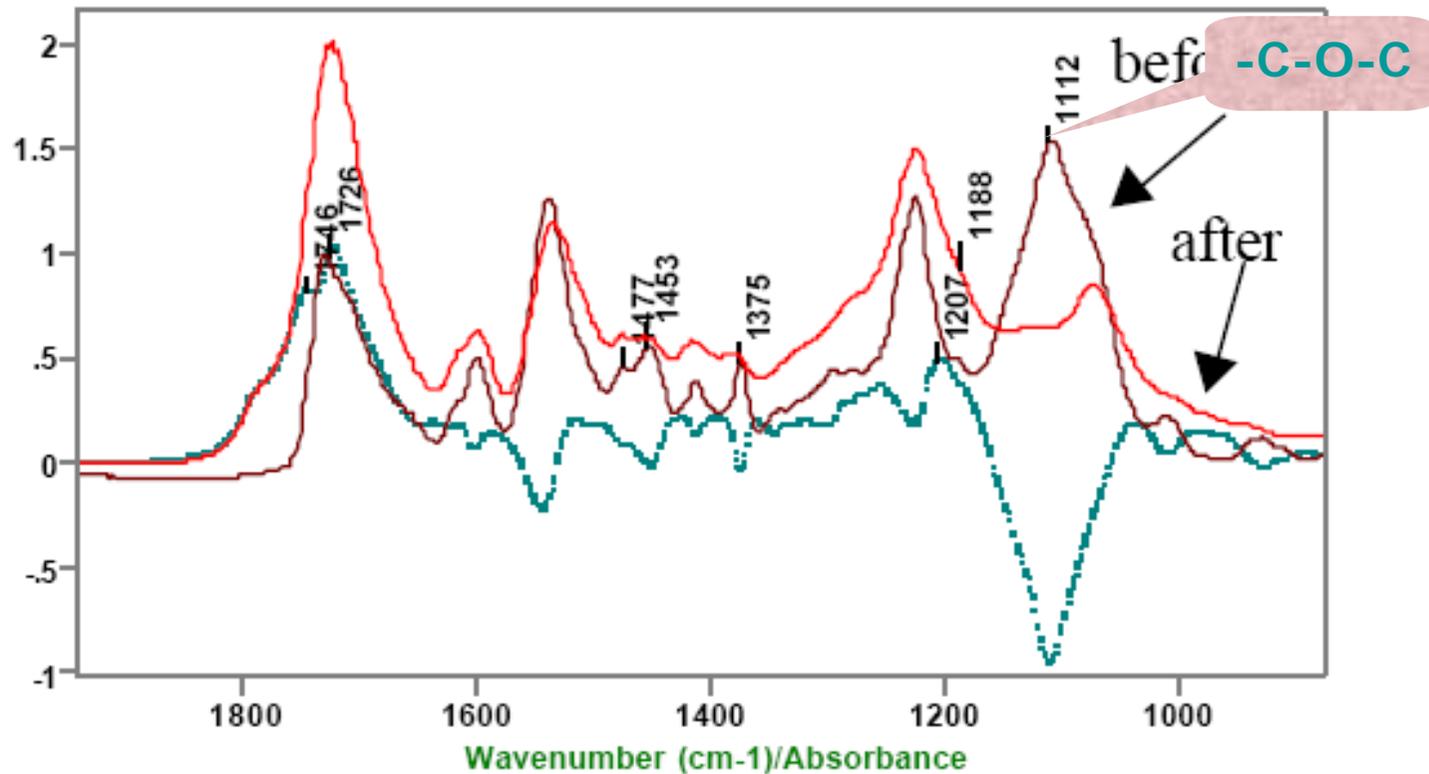


1 喷涂体系的选择—芳香族聚脲

- ❖ 优异的物理性能
- ❖ 较高的性价比
- ❖ 优异的耐介质性能
- ❖ 缺点：黄变



醚键的断裂是聚脲物理性能下降的根本原因

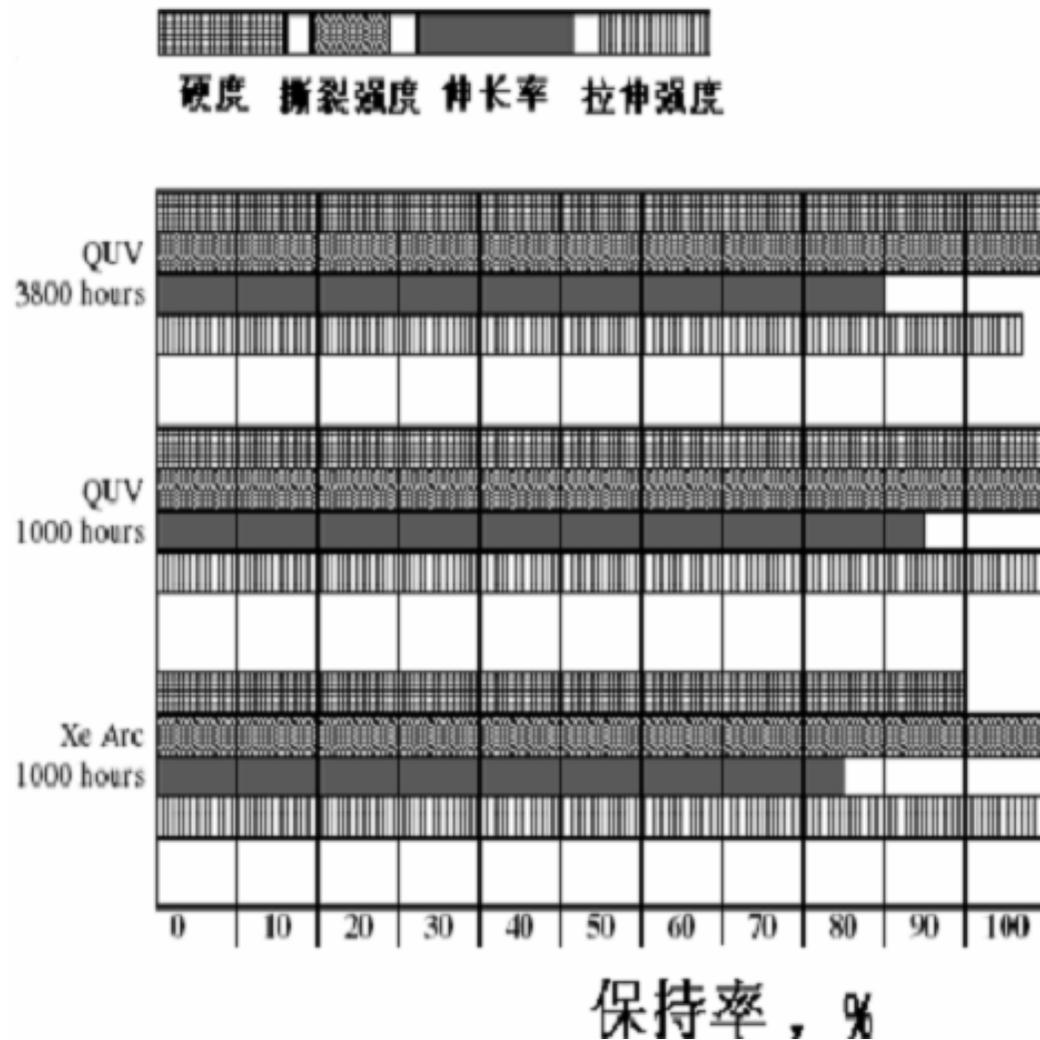


IR Spectra of the film based on TDI before and after 180 h of ageing and difference aged-original (---)

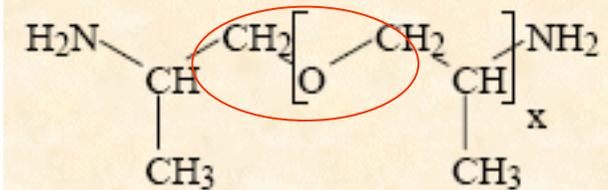
摘录自: **PHOTOXIDATION OF AROMATIC AND ALIPHATIC POLYURETHANE DERIVATIVES.**
Maria P. Luda Giovanni Camino, Raffaele auriello*

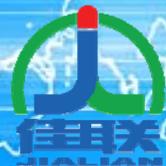


1 喷涂体系的选择—芳香族聚脲物理性能保持率



聚脲涂层较厚，紫外线只能对其表面产生影响，而不会深入涂层内部





1 喷涂体系的选择-脂肪族聚脲的特点

特点

- ❖ 突出的保色性能;
- ❖ 优异的耐低温性能;

缺点

- ❖ 价格贵;
- ❖ 耐温性能差;
- ❖ 耐介质性能差。

紫外线加速老化物理性能保持率

项目	保持率
拉伸强度	>95%
伸长率	100%
撕裂强度	>98%
邵D硬度	100%
粉化	无
光泽保持率	>90%

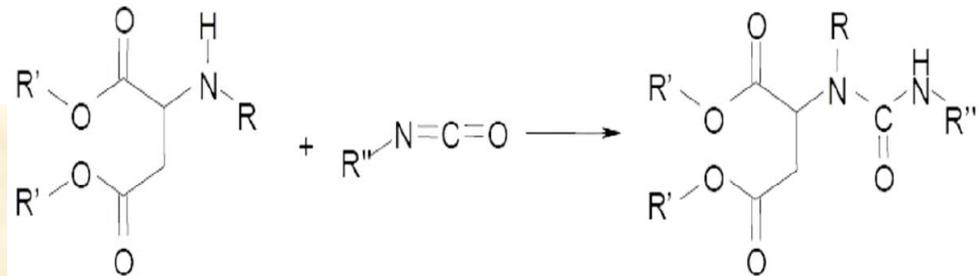
检测标准: ASTM G-53, UVB-313, 3000小时



1 喷涂体系的选择—聚天门冬氨酸酯聚脲

反应机理：天门冬氨酸酯仲二胺和脂肪族异氰酸酯预聚物
反应生成聚天门冬氨酸酯聚脲

- ❖ 固化速度可调；
- ❖ 高拉伸强度、高光泽度、优异的耐磨性能；
- ❖ 与各种底材具有优异的附着力；
- ❖ 具有优异的防腐性能及耐紫外光性能；
- ❖ 既可以使用双组分设备进行施工，也可以采用常规的高压无气喷涂机施工



Aspartic acid ester
天门冬氨酸酯

Aliphatic Isocyanate
脂肪族异氰酸酯

Urea Structure
脲结构





1 喷涂体系的选择—室外应用的解决方案

- ❖ 芳香族聚脲+紫外光稳定剂、抗氧剂

可以适当延长芳香族聚脲涂层的使用寿命，短期效应。

- ❖ 芳香族聚脲(底层)+脂肪族面漆(如聚天门冬氨酸酯面漆、脂肪族聚脲、脂肪族聚氨酯面漆)

面漆必须是弹性的，否则开裂、龟裂、脱落。



圣马特奥大桥

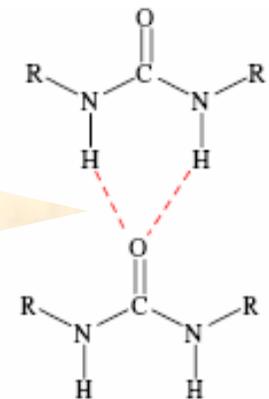




1 喷涂体系的选择—聚脲的耐化学介质性能

❖ 普通芳香族或脂肪族聚脲主链结构存在醚键、氨酯键、脲键等，它们的亲水性较强、在**强酸、强碱**或**高温**条件下易水解、易受强氧化剂、溶剂的侵蚀。

	优点	缺点
—C—O—C	<ul style="list-style-type: none">●耐腐蚀性●耐水解性●柔韧性	<ul style="list-style-type: none">●耐高温性能差●抗氧化性差●抗紫外光性差
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—N—C—O—} \\ \\ \text{H} \end{array}$	<ul style="list-style-type: none">●物理强度●附着力●提供物理交联(氢键)	<ul style="list-style-type: none">●耐水解性差
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—N—C—N—} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	<ul style="list-style-type: none">●物理强度●附着力●提供物理交联(氢键)	<ul style="list-style-type: none">●耐水解性差





1 喷涂体系的选择—应避免的化学介质

- 1) 含氯的溶剂：如四氯化碳、二氯甲烷、氯仿、四氯乙烷、三氯乙烷等；
- 2) 不含氯的溶剂及酮类：如丙酮、乙腈、苯乙酮、苯、丁醇、樟脑油、甲苯、二乙醚、二异丁基甲酮、乙酸乙酯、正己烷、甲乙酮、甲基异丙酮、戊烷、苯酚等；
- 3) 胺类化合物：如羟乙基乙二胺（AEEA）、苯胺、乙胺、嘧啶、甲苯二胺等；
- 4) 强酸或强氧化性的酸、有机酸的氯化物、醛类、异氰酸酯类、有机酸酐类等。

如何解决

- 1) 与耐酸砖、呋喃树脂、酚醛环氧、乙烯基树脂等材料复合应用。上述材料作为耐介质面层，聚脲作为底层复合使用。
- 2) 改性聚脲：用环氧、有机硅、酚醛、聚硫橡胶等对聚脲体系改性。



1 喷涂体系的选择—适合于浸泡状态的聚脲

聚脲应用于长期浸泡条件的原则：

- ❖ 涂层MVT \leq 0.02pers (ASTM E96)*
- ❖ 较高的湿态附着力；
- ❖ 涂层无针孔。



*Primeaux II, D.J., “What’s a Polyurea Contractor to Do?”, PACE 2006, Tampa, Florida, January 29 – February 1, 2006.



2. 底材处理

1. 底材处理对于任何涂料都是至关重要的。
2. 反应速度快、无溶剂的聚脲涂层对表面处理的要求更为严格。
3. 美国聚脲协会（PDA）统计：聚脲工程的失败大约80%与底材处理不当有关。*



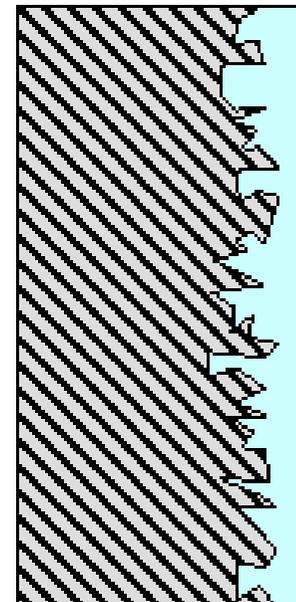
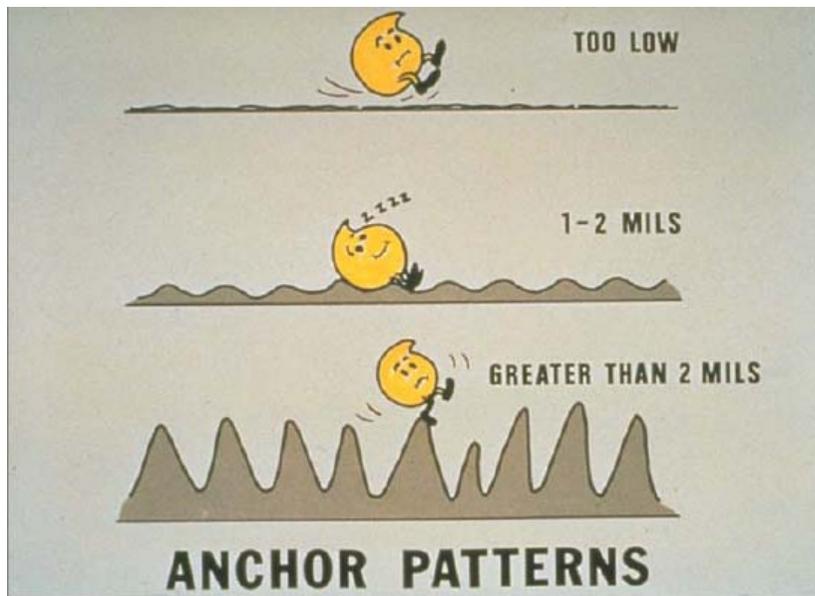
“Polyurea” is not an excuse NOT to perform the proper / required surface preparation.

❖ **Primeaux, Specifications and Polyurea Elastomeric Coating /Lining Systems 2003**
PDA Annual Conference August 19 – 21, 2003, Reno, Nevada



2.1 金属底材

- ❖ 喷砂迄今为止是金属底材最佳的选择：
- ❖ 1. 喷砂后钢材表面清洁度有保证 ($\geq Sa2.5$)
- ❖ 2. 喷砂后表面粗糙度有保证 ($Rz\ 40-75\mu m$)
- ❖ 不仅可大幅度增加聚脲与底材接触的表面积，还为附着提供了合适的表面几何形状，有利于聚脲与底材之间的粘接和涂层厚度分布的均匀一致



楔合效应



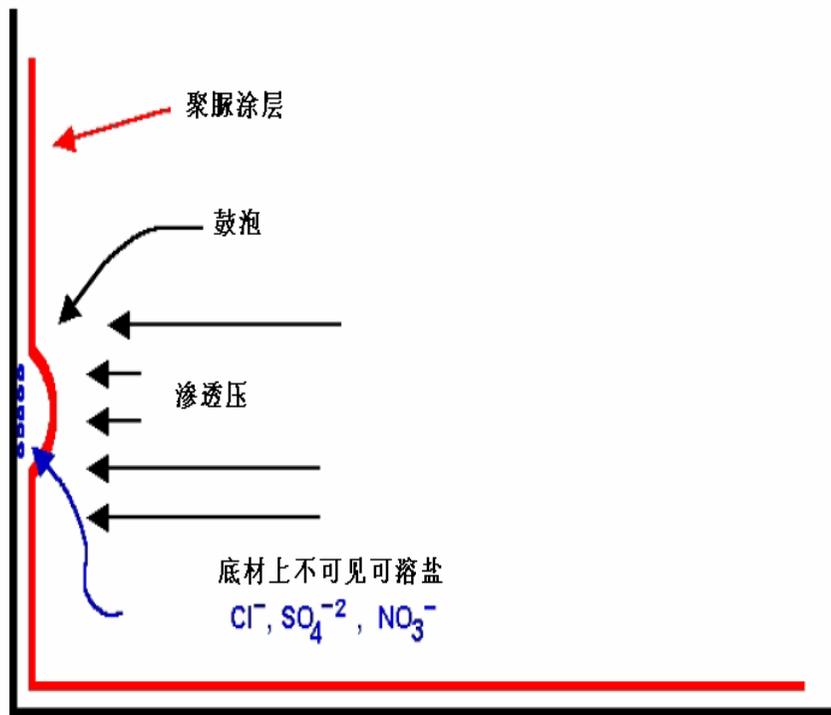
2.1 金属底材

- ❖ 涂装前表面处理除了喷砂除锈外，还应包括喷砂前除油和除去可溶性盐等污染物。而一般施工者认为喷砂可以把它们清除，但实际上喷砂只是把大部分的污染物深深嵌入钢材的表面，形成更加隐蔽、危险性更大的污染。
- ❖ 表面有油污：附着力差



2.1 金属底材—可溶盐的影响

渗透压/可溶盐的影响

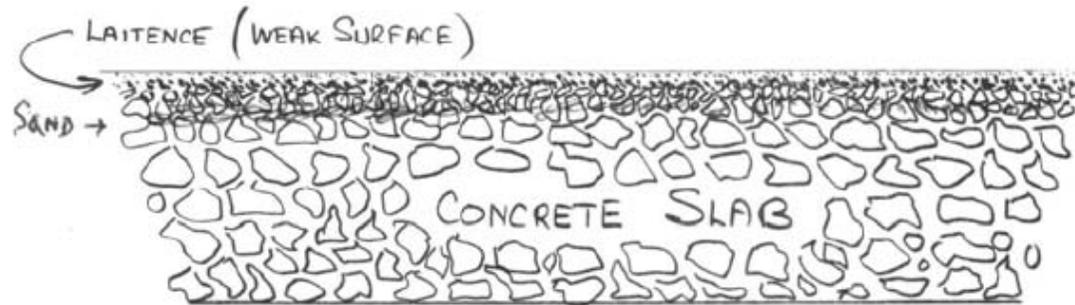


底材上存在的可溶盐会做为亲水点，由于存在渗透压差，会推动湿气穿过衬里或涂层体系。这会产生腐蚀点从而导致聚脲涂层或衬里的鼓泡和脱落。

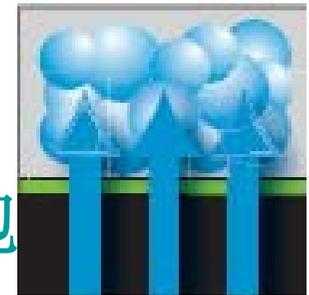


2.2 混凝土底材

- ❖ 工艺：**抛丸**或打磨，增加粗糙度，保证附着力，然后清除灰尘，施工一道封闭底漆。
- ❖ 处理的主要目的是除去表面浮浆和杂物以利封闭底漆渗透。



❖ 另一个对混凝土非常重要的要考虑的是从混凝土中蒸发的水汽以及水汽和大气间的渗透压，这会潜在地造成所用涂层的分层和起泡





2.2 混凝土底材-标准

- ❖ 混凝土的表面处理可参考如下标准:
- ❖ **ICRI Technical Guideline No. 03732, “Selecting and Specifying Concrete Surface Preparation for Sealers, Coatings, and Polymer Overlays;**
- ❖ **ASTM D4787, Standard for Continuity Verification of Liquid or Sheet Linings Applied to Concrete Substrates;**
- ❖ JGJ/T 喷涂聚脲防水工程技术规程;

混凝土底材是最难施工的底材之一



底漆

- 1、底漆是聚脲防护体系中最最重要的一个环节；“承上启下”
- 2、常用的底漆包括：聚氨酯类、环氧树脂类、丙烯酸类；

底漆是涂层体系的基石



3 底漆

1) 配套良好的底漆可以显著提高聚脲涂层与底材的附着力；

浸润时间

浸润性

内应力

2) 附着力的好坏与聚脲涂层也是很大关系，如聚脲的凝胶时间、粘度、收缩率等；

3) 底漆与底材、聚脲的配套性有很大的温度依赖性；

4) 持久的附着力是防护体系长效性的基础；

底漆应与聚脲面层既可以用物理吸附，又可以发生化学键合，提高了层间附着力以及附着力的持久性；化学键合的结合强度是物理键合6—24倍，并且持久性强，不会被小分子取代。



3

底漆

金属底材:

- 1) 良好的防锈能力;
- 2) 优良的附着力(底材、聚脲)
- 3) 较高的内聚强度;



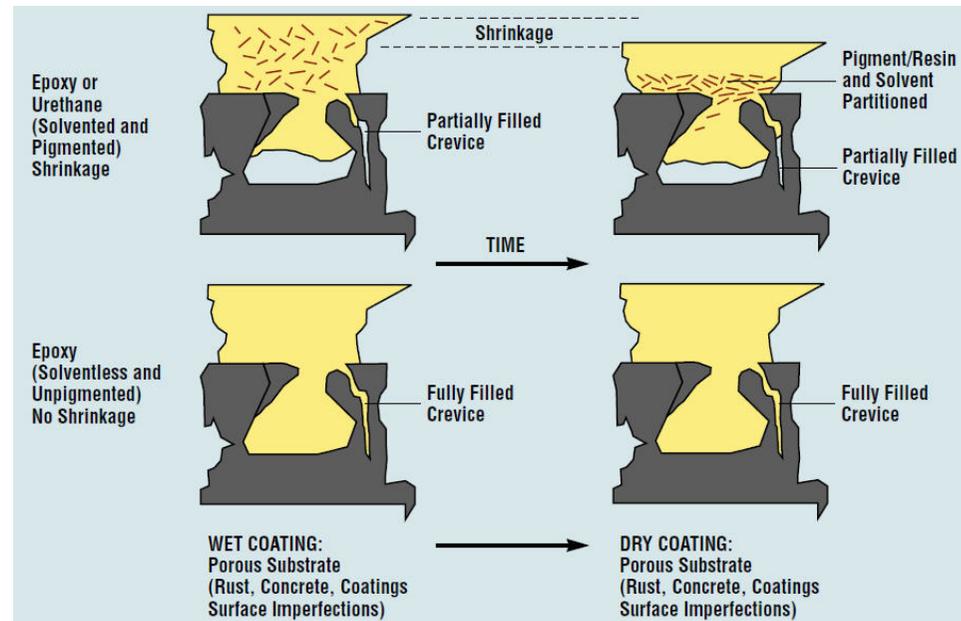
3

底漆

混凝土底材:

- 1) 高渗透能力(低粘度, 长固化时间), 能够加强混凝土表面的强度;
- 2) 良好的耐碱性;
- 3) 优良的附着力(底材, 聚脲)

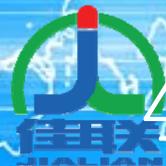
建议: 采用无溶剂体系





4 聚脲的固化与收缩率-温湿度的影响

- ❖ 相对于聚氨酯类的涂料，由于胺基聚醚与异氰酸酯反应速度很快，与水相比，端氨基聚醚与异氰酸酯的反应速度要快约1000倍，因此聚脲受施工温度、湿度的影响较小，但并不代表温度、湿度不对其产生负面影响。



4.1 温度的影响-反应速度

❖ 根据阿仑尼乌斯公式:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ 或 } \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

$$\text{或 } \lg k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \lg A$$

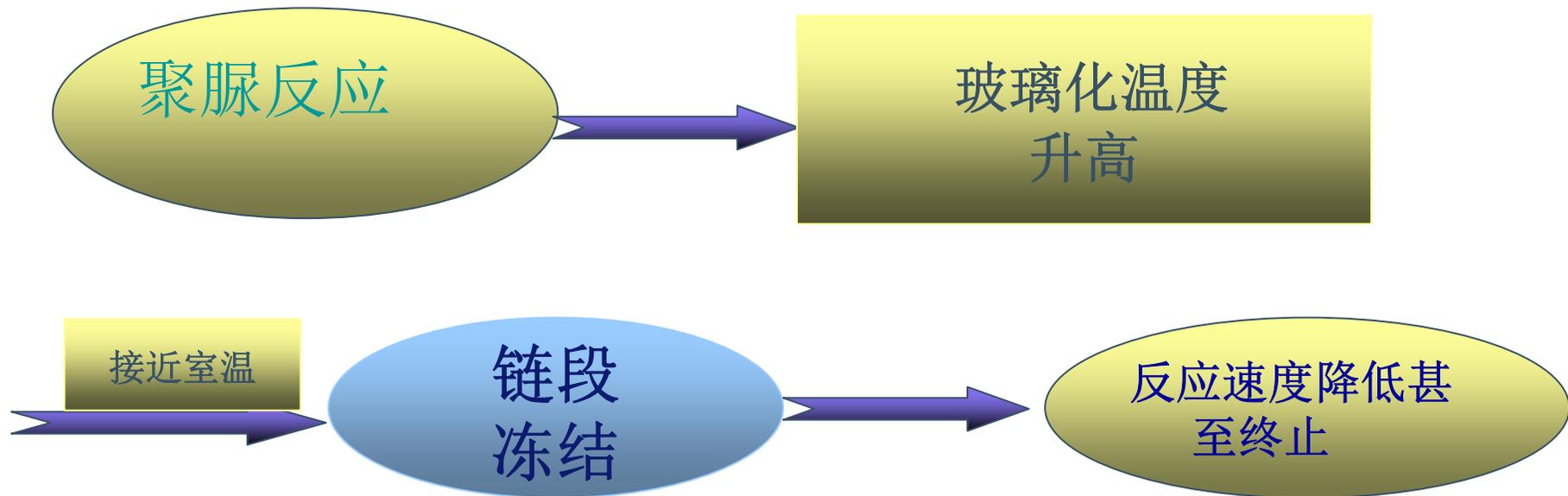
其中k为反应速率常数，T为反应温度， E_a 为反应活化能，A为表观频率因子，R为摩尔气体常数



温度每升高10K，反应速率常数约增加2~4倍。



4.1 温度的影响-反应程度



低温固化聚脲的物理强度通常较高温固化的低10~20%。



4.2 湿度的影响

❖ 由于胺基聚醚或胺基扩链剂反应速度很快，一般不会产生化学发泡，但物理发泡是难以避免的。

物理发泡：放热反应，水遇热汽化、膨胀

❖ 根据实验室测试：在高湿度下施工的聚脲涂层较干燥状态下施工的涂层密度下降10%左右，物理强度下降20%左右。



4.2 湿度的影响



聚脲可以在水上或冰上喷涂固化成型，但把它理解成聚脲可以在潮湿界面上工程应用是片面的，因为水会对附着力造成致命的影响。

- ❖ 在实际工程中，基材内大量的水分在受热后蒸发变成水蒸气，体积扩大1700倍，体积膨胀会导致聚脲涂层大面积鼓泡甚至脱落。并且空气中的水蒸气会凝结在底漆表层，最终导致聚脲脱落。



Primeaux said “While polyurea system may show insensitivity to moisture, that does not mean they can be applied over a wet substrate. The polyurea will **react over water**, but the applied system will **not bond to** the substrate in that area.”

Myth of Polyurea & Moisture

- **Project #1**

- Complete delamination of wall area
- Substrate temperature **not** above dew point
- Thin sheet of ice present (invisible)
- Remove, prep & re-spray



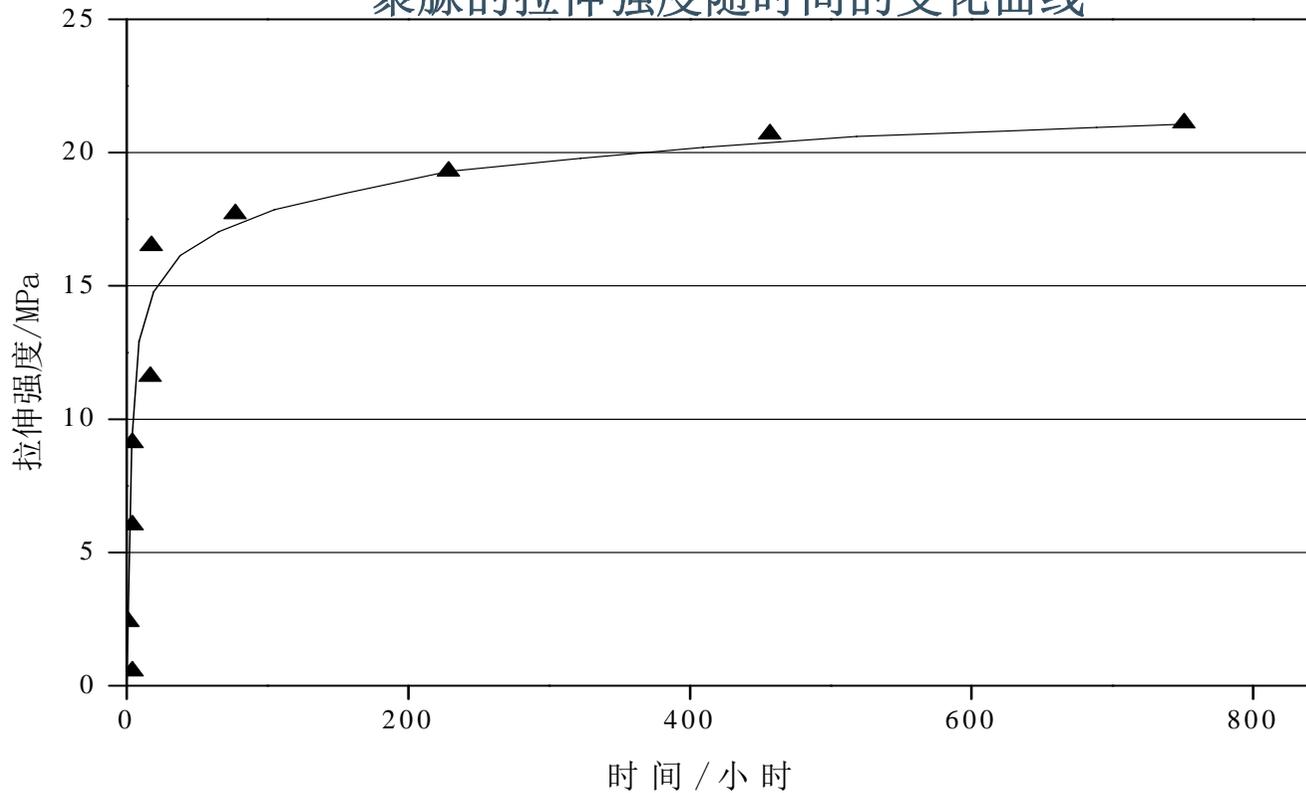
Anything that's been
put together will
fall apart
sooner or
later.





4.3 聚脲的后固化

聚脲的拉伸强度随时间的变化曲线



“One has to be very careful there though because polyurea systems may set and give an initial cure very quickly that will allow this return to service very quickly, but not develop ultimate elastomer physical properties for **24 hours or more**. This all depends on the exact system formulation.”



4.3 聚脲的后固化-原因分析

快速固化

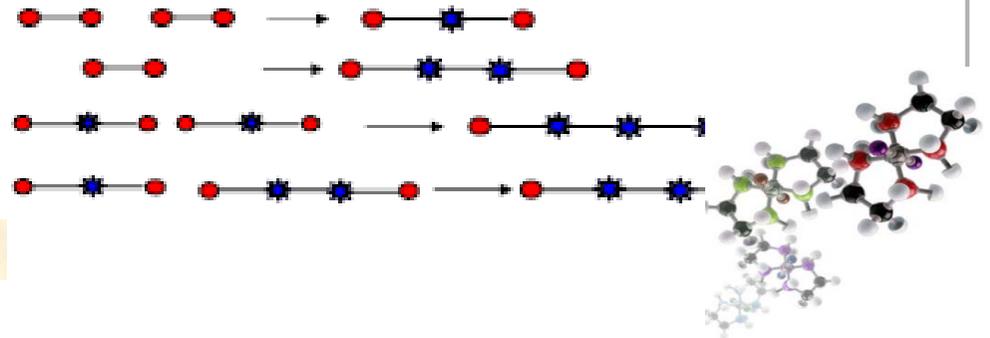
较大的内应力

时间增加

高物理强度

内应力
释放

聚脲反应是逐步加成反应，这不同于自由基聚合，分子量是逐步增长的，只有分子量达到一定数值，才能宏观表现出一定的力学强度。





4.4 聚脲的收缩率

- ❖ 收缩原因：1) 聚脲是热固性材料，固化收缩；2) 喷涂温度 $>$ 室温，热收缩。
- ❖ 固化速度快，硬度高的体系的收缩要大于固化速度慢，伸长率高的体系；
- ❖ 0.5到5%的线性收缩；
- ❖ 聚脲的收缩大多出现在最初的24小时内，然而有些在72小时后也有进一步的收缩，这主要取决于工艺和施工设备。

收缩率大的配方体系在初期有可能出现开裂、内应力大(损及附着力)等现象。



5 聚脲涂层的厚度

- ❖ 聚脲不是一个薄涂层施工技术，由于100%固含量，粘度低，所采用的树脂分子量较小，成膜能力差。
- ❖ 聚脲反应是放热反应，涂层需要集中放热来加强固化，这样才能达到很好的力学强度。



5 聚脲涂层的厚度

应用场合	厚度/mm
混凝土防腐衬里	2~3
防水工程	1~2
运动场地	2~3
车间地地坪	1~3
管道防腐	1~2
矿山耐磨	2~10
皮卡车耐磨衬里	1~2
浮标、护弦	1~3



6 施工质量的控制-喷涂设备及喷枪

对喷涂设备的基本要求:

- ❖ 能够产生高压
- ❖ 能够对原料预热
- ❖ 设备的供料能力要大于喷枪的输出量



物理性能与工作压力关系

压力 (psi)	900	1000	1100	1400	1800	2000
项目						
抗张强度 (MPa)	7.93	9.86	12.07	12.62	14.58	12.89
伸长率 (%)	14.4	40.1	71.5	87.8	158	151
剪切强度 (KN/m)	50.75	59.50	68.25	70.00	72.63	77.88
硬度 (shore D)	45	45	50	56	54	58

◆ 工作温度71℃



物理性能与工作温度的关系

温度 (°C)	38	49	54	60	66	71
项目						
抗张强度 (MPa)	11.86	10.03	10.13	11.97	13.10	12.75
伸长率 (%)	16.3	41.8	67.7	76.4	126	150
剪切强度 (KN/m)	48.12	49.00	61.25	64.75	66.50	68.25
硬度 (shore D)	42	47	54	56	53	53

❖ 工作压力均为2000psi



6.2 施工质量的控制-原料的搅拌与预热

- ❖ 喷涂聚脲体系的R组分通常是加入颜料的。加入颜料的主要作用是用来增加聚脲产品的装饰性、耐紫外线性能、物理性能等。但是由于颜料的密度、界面状态与纯树脂均存在差异，经过一段时间后都有沉积到底部的趋势。即使加工时使用高剪切分散技术，仍难避免这种情况。



- ❖ 如果没有搅拌原料，颜料将沉积。而喷涂设备仍然按1:1的体积比进行计量。
- ❖ 这将带来一系列的问题：发泡，鼓泡，雾化效果差，涂层颜色不均匀、涂层物理性能差等。



6.2 施工质量的控制-原料的搅拌与预热



- ❖ 推荐使用下列操作程序：
 - ❖ 原料在使用前必须搅拌至少半小时；
 - ❖ 喷涂期间一直进行低速搅拌。

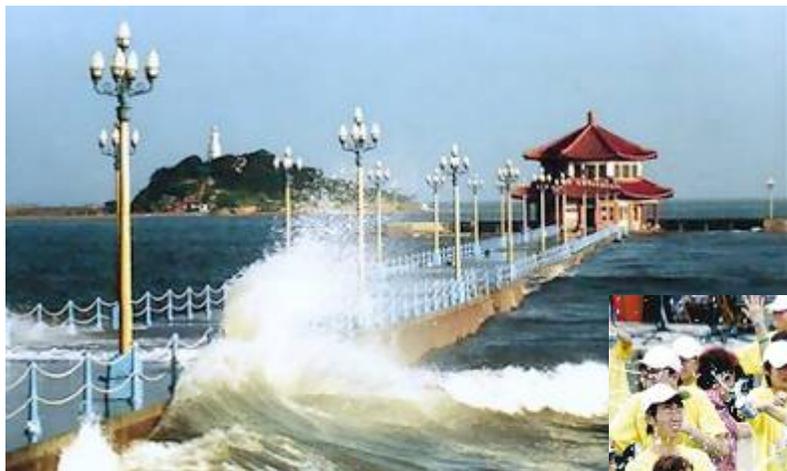


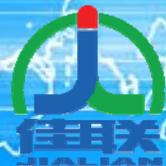
结论

聚脲工程是一个系统工程，工程承揽方必须对聚脲技术有深刻的理解，掌握聚脲的技术特性，而不是仅仅考虑聚脲弹性体的物理性能，如拉伸强度、伸长率、撕裂强度等，否则会导致工程的失败。对于一个项目来说，聚脲体系的最后成功常取决于4个关键方面，即原材料供应商、设备制造商、施工场所和施工者。



美丽的青岛欢迎您！





Thank You!