

环境适应性设计与分析

聚脲弹性体在不同条件下的退化行为及
改性研究进展

罗伟, 刘朝辉, 胡志德, 舒心, 罗平, 刘洋, 王聚瑞

(中国人民解放军陆军勤务学院, 重庆 401331)

摘要: 首先介绍了聚脲弹性体的合成原料和合成机理, 然后根据合成原料的不同, 对聚脲弹性体进行了分类, 简述了不同种类聚脲弹性体的特点。在此基础上, 总结了聚脲弹性在温度、紫外光、腐蚀介质等单因素条件作用下的退变行为和氯盐浸渍、干湿循环、荷载作用和冻融循环等多因素耦合作用条件下的退化行为。综述了提升聚脲弹性体防腐性能、力学性能和附着力的改性研究进展, 最后指出了当前聚脲弹性体退化行为研究中存在的不足, 并展望了未来的研究趋势。

关键词: 聚脲弹性体; 退化行为; 改性研究

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.03.024

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)03-0116-05

Research Progress on Degradation Behavior and Modification of Polyurea
Elastomer under Different Conditions

LUO Wei, LIU Zhao-hui, HU Zhi-de, SHU Xin, LUO Ping, LIU Yang, WANG Ju-rui
(Army Logistics University of PLA, Chongqing 401331, China)

ABSTRACT: This article first introduced the synthetic materials and principles of polyurea elastomers, classified them by their different synthetic materials, and described characteristics of different kinds of polyurea elastomers. On this basis, it further concluded two types of degradation behaviors. The former resulted from single-factor conditions of the temperature, ultraviolet ray, and aggressive medium; while the later was caused by multi-factor coupling effects of chlorine salt immersion, dry-wet cycle, load effect, and freeze-thaw cycles. Furthermore, this article summarized the progress of studies on improving antiseptic properties and mechanical properties, and modifying adhesive force of polyurea elastomers. In the end, deficiencies and outlook of research trends of studies on polyurea elastomer degradation behaviors were pointed out.

KEY WORDS: polyurea elastomer; degradation behavior; modification research

喷涂聚脲弹性体技术 (Spray Polyurea Elastomer, 简称 SPUA 技术) 是一种在物体表面快速成型的无溶剂、无污染的厚涂层施工技术^[1]。该技术是一种全新的表面防护技术, 其成型后能够形成整体致密、连续无缝的高强度、高弹性涂层, 具

有良好的耐磨损、抗冲击性能和耐海洋气候老化性能。与传统防腐涂层相比, 聚脲弹性体的力学性能更好, 防腐稳定性更佳, 在复杂服役环境中的适应性更强, 具有优异的综合防护性能, 在各类工程实践中被广泛应用。

收稿日期: 2018-10-31; 修订日期: 2018-12-17

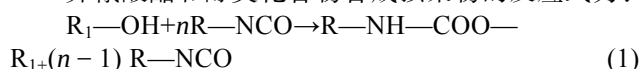
作者简介: 罗伟 (1995—), 男, 四川遂宁人, 硕士研究生, 主要研究方向为材料学。

通讯作者: 刘朝辉 (1965—), 男, 重庆人, 教授, 主要研究方向为功能高分子材料。

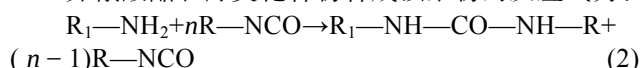
1 聚脲弹性体

聚脲弹性体是由异氰酸酯(A组分)与氨基化合物(R组分)反应生成含有脲键的高分子聚合物^[2]。参加聚脲弹性体化学反应的单体是异氰酸酯、醇类化合物和氨基化合物。其中异氰酸酯包括芳香族异氰酸酯和脂肪族异氰酸酯,醇类化合物主要是端羟基聚醚,氨基化合物包括端氨基聚醚和液态胺类扩链剂。制备聚脲弹性体时,首先由异氰酸酯和醇类化合物或氨基化合物反应,合成异氰酸酯预聚物,然后异氰酸酯预聚物与端氨基聚醚或胺类固化剂混合,迅速发生交联聚合反应,固化形成聚脲弹性体^[3]。

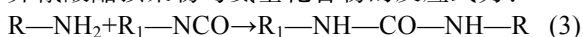
异氰酸酯和醇类化合物合成预聚物的反应式为:



异氰酸酯和醇类化合物合成预聚物的反应式为:



异氰酸酯预聚物与氨基化合物的反应式为:



根据合成原料的不同,聚脲弹性体分为芳香族聚脲弹性体、脂肪族聚脲弹性体和聚天冬氨酸酯聚脲弹性体。合成芳香族聚脲弹性体的异氰酸酯组分为高反应活性的二苯甲烷二异氰酸酯(MDI),固化剂组分为二乙基甲苯二胺(DETDA)、二甲硫基甲苯二胺(DMTDA)等液态扩链剂。合成脂肪族聚脲弹性体的异氰酸酯组分为四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯(TMXDI)和异佛儿酮二异氰酸酯(IPDI)等反应活性稍低的脂肪族异氰酸酯,固化剂组分为Jef-famine D-230、异佛儿酮二胺IPDA等脂肪族扩链剂。合成聚天冬氨酸酯聚脲弹性体的异氰酸酯组分为六亚甲基二异氰酸酯(HDI)三聚体,固化剂组分为聚天冬氨酸酯扩链剂^[4-8]。芳香族聚脲弹性体最早进行研发并投入商业应用,但在紫外光作用下易黄变,因此不宜在室外场合使用。脂肪族聚脲弹性体具有良好的耐紫外光变色性能,适用于对颜色要求较高的户外场合,但材料过于柔软,刚性不足。聚天冬氨酸酯聚脲弹性体是聚脲弹性体工业领域出现的一种新型产品,拥有良好的综合性能,但成本较高,在量大面广的工程上难以得到推广应用^[9-11]。

2 退化行为研究

聚脲弹性体作为一种新型无溶剂、无污染的绿色涂装材料,因施工性能良好、理化性能突出、防腐性能优异被广泛应用在各种严苛的服役环境中。在温度、紫外光、腐蚀介质等环境条件的作用下,聚脲弹性体的退化行为较为复杂。针对聚脲弹性体在不同条件下的退化行为,学者们开展了大量的实验工作,取得丰硕的研究成果。

2.1 单因素作用

2.1.1 温度因素

温度与高分子链的热运动、氢键的形成与解离、软硬段的微相分离等紧密相关,是影响聚脲弹性体性能的重要因素之一。大量研究表明^[12-15],养护期间,温度对聚脲弹性体性能的发展有较大影响。普遍认为,一定温度范围内,养护温度越高,异氰酸酯预聚物与端氨基聚醚扩链剂的反应活性越高;反应速率越快,弹性体的附着力和拉伸强度等性能发展到稳定值的时间越短。李华灵^[16]指出,适当提高养护温度,能增强聚脲弹性体内部的微相分离和氢键解离,微相分离程度提高会增强聚脲弹性体的力学性能,而氢键解离会导致聚脲弹性体的力学性能降低,但微相分离对力学性能的增强远大于氢键解离对力学性能的削减,所以适当提高养护温度会使聚脲弹性体的力学性能稳定值增加。张翔宇^[17]基于李华灵的研究进一步得出,当养护后的聚脲弹性体恢复到室温时,大部分解离的氢键会恢复,所以养护时氢键的变化对聚脲弹性体力学性能的影响可以忽略。

在正常服役条件下,温度对聚脲弹性体的性能也有较大影响。曹文豪^[18]指出,温度过高会促使聚脲弹性体表面的孔隙率增大,与金属基体间的粘接会受到严重的破损,导致耐磨性、断裂伸长率和附着力等性能降低。另外,徐菲^[19]研究了昼夜温差变化对聚脲弹性体附着力的影响,研究表明,温度变化时,由于金属基体和聚脲弹性体的线性膨胀系数差异较大,两者在界面处会发生“滑移”,使聚脲弹性体在金属基体上的附着力降低。

2.1.2 紫外光因素

紫外光是到达地面的自然光中光能最大的光波区域,作用在聚脲弹性体上会导致大分子链断裂,化学结构发生变化,使材料的性能变差。对此,很多学者做了详细研究^[20-22],多数研究结果认为,紫外光主要作用在聚脲弹性体表面,使表面结构中的化学键发生断裂或发生光氧化反应,从而导致光泽度发生急剧下降,但对聚脲弹性体内部的结构影响很小,拉伸强度、断裂伸长率和附着力等性能降低较小,甚至某些性能还会发生略微的升高^[14-15]。通过进一步研究,李全德^[23]发现了紫外光对涂层内部结构影响较小的原因:当弹性体表面退化一段时间后,会形成大量微小的气泡,微气泡会阻止裂纹向涂层内部发展。后来,人们根据紫外线作用下弹性体表面不同的退化特征和退化速率,将退化分为前期、中期和后期三个阶段^[24],使聚脲弹性体的退化特征更加清晰。

2.1.3 腐蚀介质作用

环境条件中的NaOH、H₂SO₄等具有较强的腐蚀性,能与聚脲弹性体上的不稳定基团发生化学反应,

使高分子链断裂,材料降解。同时 NaCl 等小分子能够渗入聚脲弹性体内部,导致增塑等物理变化发生,使弹性体内部聚集态结构改变,物理性能发生变化。吕平等^[25]学者详细探究了腐蚀介质对聚脲弹性体的影响,发现在酸碱的作用下,弹性体表面会发生严重的点状腐蚀,出现较多腐蚀孔洞,并生成许多降解产物。李鑫茂的研究数据表明^[15],腐蚀介质浸泡 60 d 不会导致聚脲弹性体发生水解或者化学键断裂,这说明酸碱等腐蚀介质对聚脲弹性体表面结构的破坏是一个相当缓慢的过程。在物理性能方面,大量实验结果表明^[12,22,26],腐蚀介质的浸泡会导致聚脲弹性体拉伸强度、撕裂强度和硬度大幅下降,而断裂伸长率会有一定程度的增加。

2.2 多因素耦合

芳香族聚脲弹性体在紫外光和氧气双重因素作用下的黄变现象是多因素耦合作用下聚脲弹性体退化行为的典型代表。骆文正研究发现^[27],芳香族聚脲弹性体吸收光波大于 340 nm 的紫外光后,二苯基甲烷二异氰酸酯上的亚甲基会被氧化,形成不稳定的氢过氧化物,进而形成发色团单醌-亚胺结构。该结构会导致芳香族聚脲弹性体变黄,单醌-亚胺结构被进一步氧化,则会形成双醌-亚胺结构,使弹性体变为琥珀色。芳香族聚脲弹性体吸收小于 340 nm 的紫外光后,会发生 Photo-Fries 重排,生成芳香胺,进一步降解则会发生黄变。不同波段紫外光作用下,芳香族聚脲弹性体的黄变机理分别如图 1 所示。

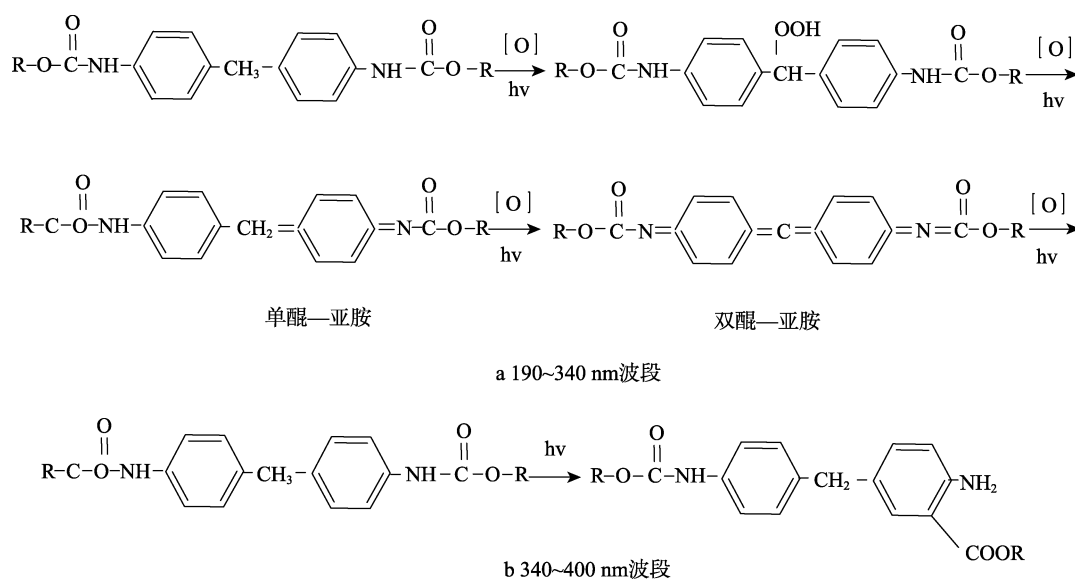


图2 紫外光作用下芳香族聚脲弹性体的黄变机理

其他关于多因素耦合作用对聚脲弹性体退化行为的研究表明,多因素交互作用通常会加快聚脲弹性体的退化速度。吕平^[28]对比了单纯的氯盐浸渍、冻融循环-氯盐浸渍和荷载-氯盐浸渍三种条件下,聚脲弹性体在混凝土上附着力的变化,发现双因素作用下,聚脲弹性体的附着力下降速度更快。孙宏刚^[29]对比研究了荷载-干湿循环与单纯干湿循环、荷载-盐雾与单纯盐雾环境条件下聚脲弹性体性能的退变规律,发现与单一条件因素相比,加入荷载因素后,聚脲弹性体在力学性能和表现形貌两方面的退化速率都明显加快。张晓丽^[30]进一步探究了荷载、干湿循环和氯盐三因素耦合作用下聚脲弹性体的退变行为,发现新增的干湿循环因素,会促进氯离子的渗透,加速聚脲弹性体的破坏。

3 聚脲弹性体的改性研究

聚脲弹性体的综合防护性能主要包括防腐性能、

力学性能和在基体上的附着力。为了使聚脲弹性体在复杂的服役环境中更好地保护基材,从多方面对其进行了性能改善研究,取得了丰硕的成果。

3.1 防腐性能改性

从引入功能小分子(基团)的角度,何金文^[31]向聚脲弹性体中引入环氧大豆油(ESO),成功提高了聚合物内部交联网络结构的有序度,改善了聚脲弹性体的热稳定性。国外学者 Kunal Wazarkar^[32]使用腰果酚作为固化剂对聚脲进行了改性合成,有效增加了涂层的防腐性能。李义滨^[33]将含氟的基团引入聚脲弹性体侧链,使其拥有了更优异的疏水性、耐磨擦性和耐酸性。

从树脂的遴选和配比设计角度,刘子康^[34]通过优化设计多元醇的种类、异氰酸酯基的含量、环氧树脂的种类和数量合成了环氧改性超重防腐蚀聚脲。相较普通防腐蚀聚脲,其耐盐雾性能、耐人工气候老化性能成倍增加,抵抗油类、酸碱盐介质渗透能力大幅提

升,且在腐蚀介质的长期作用下,其表面色泽保持率更高,力学强度损失更慢。

从添加功能性填料的角度,司姗姗^[35]向聚脲弹性体中加入 TiO₂ 纳米粉体填料,有效改善了聚脲弹性体的抗冲刷腐蚀性能。同时,邹涛^[36]直接将 SiO₂ 纳米粉体与聚脲弹性体进行复合,制得复合材料,该复合材料与聚脲弹性体材料相比,抗冻融、抗碳化和抗冲磨能力明显提高。

3.2 力学性能改性

为了改善脂肪族聚脲弹性体的力学性能,Dudley J.Primeaux^[37]引入了 1,4—环己二胺、异佛儿酮二胺等环脂肪族二胺扩链剂,用此类扩链剂代替普通脂肪族扩链剂合成的聚脲弹性体,硬段结构刚性明显增强,强度、硬度也得到改善。在此基础之上,杨娟等^[38]通过丙烯酸酯和异佛尔酮二胺的加成反应,合成了一种新型的二元仲胺扩链剂 MIPDA。与异佛儿酮二胺扩链剂相比,该扩链剂合成的聚脲,软硬段的相容性更佳,显示出更好的拉伸强度和断裂伸长率。同时,吕平等^[39]探究了聚脲弹性体硬段含量对力学性能的影响,发现硬段含量越高,聚脲中的软硬段相容性越好,脲羰基和胺基的氢键化程度越高,其拉伸强度、撕裂强度、硬度等力学性能指标越高。此外,向聚脲弹性体中加入少量的纳米材料,也能够达到提升其力学强度的目的^[40]。

3.3 附着力改性

在提升聚脲弹性体在基体上的附着力方面,目前最主要的方法是向树脂中引入极性很强的基团,增加聚脲弹性体树脂与基材次价键作用。赵斌等^[41]用这种方法,向树脂中引入极性极强的有机硅树脂,有效改善了涂层在基体上的附着性能。此外,异氰酸酯预聚物种类、异氰酸酯指数、催化剂的用量及涂膜厚度等因素对聚脲弹性体的附着力均会产生较大影响,通过参数的优化设计,能较大程度地提高聚脲弹性体在基体上的附着力^[42]。

4 结语

通过实验研究,人们已经透彻地探究了在紫外光、温度、酸碱盐介质等环境条件的作用下聚脲弹性体表面形貌、内部结构和宏观物理化学性能的退变特征与规律。积累的实验数据已经初步用于指导提升聚脲弹性体附着力、力学性能和防腐性能的改性设计,取得较好的改性效果,有效地提升了聚脲弹性体的综合防护性能。

由于实验条件的限制,某些复杂环境条件下聚脲弹性体的退化行为研究难以在实验室开展,比如聚脲弹性体在海洋污损生物和压力水作用下的退化行为研究等。同时,虽然初步的研究已经表明,多因素耦

合作用往往会加速聚脲弹性体的退化,但是聚脲弹性体在多条件因素耦合作用下的退化机理研究还比较欠缺,退化规律的研究还不够清晰。因此,通过采用数值模拟和实验研究相结合的方法,研究特定环境条件下聚脲弹性体的退化行为,以及研究多环境条件对聚脲弹性体的交互协同作用机理,将可能成为人们研究的工作重点。

参考文献:

- [1] LIU P, WANG B, HU S, et al. Study on Chemical Resistance of Aromatic Spray Polyurea Elastomer[J]. Paint & Coatings Industry, 2008,46(5): 248-252.
- [2] HONG K, PARK S. Polyurea Microcapsules with Different Structures: Preparation and Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 78(4): 894-898.
- [3] FENG L, IROH J O. Corrosion Resistance and Lifetime of Polyimide-b-Polyurea Novel Copolymer Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(3): 590-599.
- [4] RIEHLE N, GÖTZ T, KANDELBAUER A, et al. Synthesis and Mechanical Characterization of Polysiloxane-based Urea-elastomers Prepared from Amino-terminated Polydimethylsiloxanes and Polydimethyl-methyl-phenyl-siloxane-copolymers[J]. Data in Brief, 2018, 18: 1784.
- [5] SAMSON N, MECHIN F, PASCAULT J. Relationships between Synthesis and Mechanical Properties of New Polyurea Materials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 65(12): 2265-2280.
- [6] HASNAIN S, RASOOL R, NISHAT N. Antimicrobial Polyurea: Synthesis, Spectral, and Thermal Overview of Some New Metal Polychelates[J]. Advances in Polymer Technology, 2015, 36(2): 432-436.
- [7] O'CONNOR K S, WATTS A, VAIDYA T, et al. Controlled Chain Walking for the Synthesis of Thermoplastic Polyolefin Elastomers: Synthesis, Structure, and Properties[J]. Macromolecules, 2016, 49(18): 6743-6751.
- [8] JIANBO L I, BINGQI L I, JIE Y. Experimental Study of Spray Polyurea Elastomer on Dam Face Seepage Engineering[J]. Journal of Hydroelectric Engineering, 2014, 33(5): 187-191.
- [9] 黄微波. 喷涂聚脲弹性体结构与性能的关系——聚天冬氨酸酯 SPUA 材料[J]. 上海涂料, 2006, 44(7): 36-38.
- [10] 黄微波. 喷涂聚脲弹性体结构与性能的关系——脂肪族 SPUA 材料[J]. 上海涂料, 2006, 44(6): 36-38.
- [11] 黄微波. 喷涂聚脲弹性体结构与性能的关系——芳香族 SPUA 材料[J]. 上海涂料, 2006, 44(5): 63-66.
- [12] 李海扬. 港珠澳大桥混凝土聚脲防护技术应用的研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2014.
- [13] 谢远伟. 钢结构防护用聚脲涂层耐海洋大气环境腐蚀研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2013.

- [14] 向佳瑜. 水利工程防护用聚脲涂层附着性能研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2012.
- [15] 李鑫茂. 聚脲防护涂层耐候老化及耐介质腐蚀性能研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2011.
- [16] 李华灵. 温湿度对聚脲力学性能的影响研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2011.
- [17] 张翔宇. 管道防腐大修用聚脲涂料的研究与制备[D]. 西安: 西北工业大学, 2007.
- [18] 曹文豪. TWIP 钢可膨胀套管 CO₂ 腐蚀及聚脲涂层的防护效果研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2012.
- [19] 徐菲. 金属防护用聚脲涂层附着性能研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2014.
- [20] 黄微波, 谢远伟, 胡晓, 等. 海洋腐蚀环境下纯聚脲重防腐涂层耐久性研究[J]. 上海涂料, 2013, 51(4): 1-5.
- [21] 黄微波, 谢远伟, 胡晓, 等. 海洋大气环境下纯聚脲重防腐涂层耐久性研究[J]. 材料导报, 2013, 27(6): 23-26.
- [22] 黄微波, 姜琳琳, 李晶. 纯聚脲技术在油气管道防腐中的应用研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(11): 59-63.
- [23] 李全德, 孟惠民. 人工加速老化对聚脲涂料防护性能的影响[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(1): 71-75.
- [24] 刘郅媛. 聚天门冬氨酸酯聚脲涂层失效行为的 EIS 研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [25] 吕平, 李志高, 张静. 聚脲涂层的耐酸、碱、盐腐蚀试验及结果[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(2): 103-106.
- [26] 吕平, 李鑫茂, 马学强. 腐蚀介质对聚脲性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2010, 37(10): 59-61.
- [27] 骆文正, 封云芳. 紫外线照射导致真丝绸黄变的机理[J]. 浙江丝绸工学院学报, 1990(2): 52-57.
- [28] 吕平. 海洋混凝土防护用新型聚天门冬氨酸酯聚脲涂层的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007.
- [29] 孙宏刚. 海洋混凝土结构防护涂层性能研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2018.
- [30] 张晓丽. 海洋环境作用下混凝土涂层防护性能研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2016.
- [31] 何金文, 杨清萍, 黄顺礼, 等. 环氧大豆油改性聚天门冬氨酸酯的制备与研究[J]. 涂料工业, 2015, 45(8): 29-33.
- [32] KUNAL W, MUKESH K, ANAGHA S. High Performance Polyurea Coatings Based on Cardanol[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 106: 96-110.
- [33] 李义滨. 新型含氟聚脲的合成、表征及性能研究[D]. 济南: 济南大学, 2016.
- [34] 刘子康, 王新锋, 段文锋. 环氧改性聚脲超重防腐涂层的研制[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(04): 325-328+333.
- [35] 司姗姗. 注气环境中改性聚脲涂层/P110 钢体系的耐蚀性能研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2015.
- [36] 邹涛, 李珍, 汪在芹, 等. 聚天门冬氨酸酯聚脲纳米复合材料研究[J]. 长江科学院院报, 2010, 27(04): 53-57.
- [37] PRIMEAUX D J. Sprayed Polyureas offer Superior Performance[C]// UTECH'90 meeting. The Hague: Netherlands Congress Center, April 1990.
- [38] 杨娟, 王贵友, 胡春圃. 改性二胺合成新型脂肪族聚脲弹性体[J]. 华东理工大学学报, 2003(5): 480-483+488.
- [39] 吕平, 陈国华, 黄微波. 不同硬段含量聚天门冬氨酸酯聚脲结构和性能研究[J]. 现代化工, 2006(9): 28-31+33.
- [40] 衡丽娜. 脂肪族聚脲弹性体及其纳米复合材料的制备[D]. 大连: 大连海事大学, 2013.
- [41] 赵斌, 王炳英, 侯振波, 等. 20CrMo 钢表面喷涂有机硅改性聚脲的腐蚀行为[J]. 热加工工艺, 2012, 41(18): 154-156.
- [42] 王伟. 聚脲配套底涂剂附着力影响因素研究[C]// 中国聚氨酯工业协会第十八次年会论文集. 北京: 中国聚氨酯工业协会, 2016.