防腐蚀喷涂聚脲弹性体的研究

钟 鑫,钱 俊,耿宁清

(郑州失业职工管理处,河南 郑州 450052)

摘 要:阐述了喷涂聚脲弹性体技术在防腐蚀领域中的应用,介绍了其主要化学反应原理、原材料、喷涂设备及其性能指标,讨论了影响其性能指标的主要因素。

关键词:喷涂聚脲弹性体;防腐蚀

中图分类号:TQ630.7 **文献标识码**:A **文章编号**:1003-3467(2007)02-0028-04

Study on Anticorrosion Flame Plating Polyurea Elastomer

ZHONG Xin, QIAN Jun, GENG Ning-qing

(Zhengzhou Administration Department of the Unemployed, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: The application of flame plating polyurea elastomer technology in anticorrosion field is summarized, and the main chemical reaction principle, raw material, flame plating equipment and its property index are introduced. Major factors affecting its property index are discussed.

Key words: flame plating polyurea elastomer; anticorrosion

1 前言

喷涂聚脲弹性体(简称SPUA)技术是近几年来开发的一种新型无溶剂、无污染的绿色施工涂料技术,由美国Texaco(即现在的Huntsman)公司在20世纪80年代中期率先开发成功,它是由异氰酸酯组分与氨基化合物反应生成的一种弹性体物质,从根本上解决了喷涂弹性体发泡这一困扰施工界的重大技术难题。

与传统环保型涂料技术相比,SPUA技术具有以下优点:①几乎100%固体含量,不含挥发性有机物,对环境友好。②快速固化,可在曲面、斜面及垂直面上喷涂成型,不产生流挂现象。③可进行喷涂或浇注,一次施工的厚度可从数百微米到数厘米,克服了以往多次施工的弊病。④优异的理化性能,涂层的再现性好,连续、致密、无接缝、无针孔,优异的抗拉伸强度、伸长率、柔韧性、耐磨性、耐老化、防腐蚀性等。⑤良好的热稳定性,可在120 ℃下长期使用,可承受150 ℃的短时热冲击。⑥配方体系的可调性,手感从邵尔A30的软橡皮可调到邵尔D65的硬弹性体;加入各种颜料、染料,可制成不同颜色的制品。⑦施工方便,使用成套设备,效率极高。因此,其系列产品广泛应用于防腐、防水、防滑、装饰、桥面、船体甲板、各种运动场地、罐体管道的涂装等众多领域,日益受到人们的关注。

2 喷涂聚脲弹性体的制备

2.1 原材料

液化MDI,巴斯夫公司;端羟基聚醚多元醇,中国石化上海高桥石油化工公司;碳酸丙烯酯(PC),美国Huntsman公司;端氨基聚醚,美国Huntsman公司;液体胺类扩链剂二乙基甲苯二胺,美国Ethyl公司;液体位阻型胺类扩链剂:N,N′-二烷基甲基二苯胺,美国UOP公司,3,3′-二乙基-4,4′-二氨基二苯甲烷,江苏江阴惠峰合成材料有限公司;颜填料:二氧化钛、多聚磷酸盐、玻璃鳞片,均为工业品。

2.2 化学反应原理及产品技术指标

喷涂聚脲化学反应是以异氰酸酯的化学反应为基础,包括异氰酸酯与羟基化合物(半预聚物的合成)及氨基化合物的反应。其中羟基化合物包括聚氧化丙烯醚多元醇、聚四氢呋喃、聚酯等,氨基化合物包括端氨基聚醚和液体胺类扩链剂。这两种反应均属于氢转移的逐步加成聚合反应,反应在比较活泼的—N═C═双键上进行。活泼氢化合物中的

收稿日期:2006-11-27

作者简介:钟 鑫(1976-),男,工程师,长期从事涂料和树脂的研究及开发工作,电话:13949065577。

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

氢原子转移到 —NCO 基中的氮原子上,余下的基团与羰基碳原子结合,生成氨基甲酸酯基、脲基等化合物。

防腐蚀喷涂聚脲弹性体由 A、B 两组分组成,其中 A组分为端异氰酸酯预聚体,它由液化 MDI与端羟基聚醚多元醇在 60～80 ℃下保温数小时反应直至 —NCO 含量合格后,加入碳酸丙烯酯,搅匀降温出料包装而成。

B组分为色漆,它是由端氨基聚醚、二氧化钛、多聚磷酸盐、玻璃鳞片等在密闭砂磨机中研磨至规定细度后,加入多元胺扩链剂调制而成。防腐蚀喷涂聚脲弹性体的技术指标见表 1。

表 1　防腐蚀喷涂聚脲弹性体的技术指标

项　目	检测值	测定方法
固体含量 / %	≥98	GB/T16777
拉伸强度 / MPa	≥17.0	GB/T16777
断裂伸长率 / %	≥300	GB/T16777
撕裂强度 / N·mm^{-1}	≥45	GB/T16777
硬度 (邵 A)	90 ±5	ASTM D2240
附着力 / kN·m^{-1}	≥10	ASTM D4541
耐磨性 / g	≤0.1	ASTM D4060
低温柔韧性	涂层表面无裂纹	GB/T16777
透水性	不渗漏	GB/T16777
吸水性 / %	≤2.0	ASTM D570
耐酸性	尺寸变化率 ≤5%,不起泡,不生锈,不脱落	ASTM D543
耐碱性	尺寸变化率 ≤5%,不起泡,不生锈,不脱落	ASTM D543
耐盐水性	尺寸变化率 ≤5%,不起泡,不生锈,不脱落	ASTM D543
耐汽油性	尺寸变化率 ≤5%,不起泡,不生锈,不脱落	ASTM D543
耐柴油性	尺寸变化率 ≤5%,不起泡,不生锈,不脱落	ASTM D543
耐煤油性	尺寸变化率 ≤5%,不起泡,不生锈,不脱落	ASTM D543
耐盐雾试验	尺寸变化率 ≤5%,不起泡,不生锈,不脱落	ASTM D543
耐尿素溶液	涂层不锈蚀,不脱落	GB/T1763
耐海水浸泡性	涂层不锈蚀,不脱落	GB/T1763
耐水流冲刷性	涂层不锈蚀,不脱落	GB/T7789
耐人工老化性	粉化,1级;变色,1级	GB/T1865

3　分析与讨论

3.1　预聚体中异氰酸酯的选择

二苯甲烷 - 4,4′- 二异氰酸酯 (MDI)、甲苯二异氰酸酯 (TDI)与聚醚多元醇的反应活性远远高出异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI),而 MDI又比 TDI反应快,IPDI的反应几乎呈线性缓慢增加[1]。为了减少异氰酸酯的挥发对施工者和环境的损害,并考虑到异氰酸酯的反应活性,我们采用性能较好、挥发性低、毒性小的 MDI及其衍生物,例如碳化二亚胺改性 MDI,氨酯改性 MDI,脲酮亚胺改性 MDI,而不使用 TDI作为异氰酸酯组分。

3.2　A组分预聚物的选择

在喷涂聚脲弹性体中,一般把 A组分根据 —NCO 含量将其区分为预聚物和半预聚物,通常将异氰酸酯含量低于 12%的合成产物称为预聚物;将异氰酸酯含量介于 12%～25%之间的合成产物称为半预聚物或假预聚物。在喷涂聚脲弹性体中,A组分一般采用半预聚物而很少选用纯异氰酸酯单体或预聚物,其主要原因有:①半预聚物对空气中水分的敏感性低;②半预聚物生成的弹性体力学性能好;③生成 —NCO 封端的含氨基甲酸酯基团的预聚物和二异氰酸酯的混合物,可以改善原料体系的相容性,而且对于控制反应物的粘度、反应活性、反应放热和聚合物的结构也是有利的。

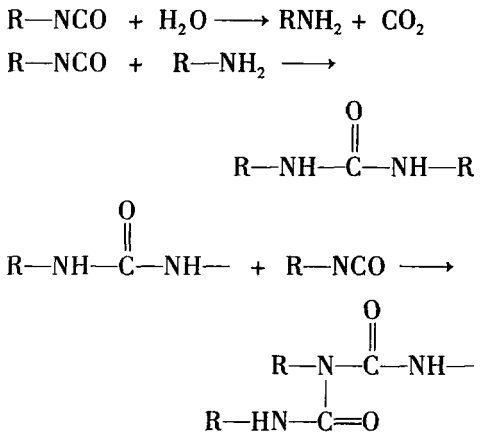
3.3　A组分中聚合物多元醇的选择及处理

芳香族异氰酸酯与端羟基聚醚的反应是合成半预聚物最基本的化学反应,反应生成以氨基甲酸酯为结构特征的、—NCO 基封端的聚氨酯半预聚物。在其合成中,常用的羟基化合物为聚氧化丙烯醚多元醇,它的原材料来源广泛,价格低廉,合成的半预聚物粘度低,是喷涂聚脲弹性体中应用最广的一种原材料,可以满足一般防水、防腐、耐磨等领域的要求。在对耐磨性能、力学强度等要求较高的场合,一般选择聚四氢呋喃多元醇,但其价格昂贵,并且合成的半预聚物粘度较大,贮存稳定性差。虽然由聚酯多元醇合成的半预聚物具有很高的拉伸强度、撕裂强度,但由于其粘度太高,在喷涂聚脲弹性体中很少采用。用端羟基聚丁二烯合成的半预聚物有很好的水解稳定性、电绝缘性及低温柔韧性能[2]。

为了便于喷涂施工,防腐蚀喷涂聚脲弹性体 A组分中聚合物多元醇选用液体聚醚多元醇,而不选用固体或半固体的聚酯多元醇、聚四氢呋喃聚醚 (PTMEG)等原料。从耐水角度考虑,在选用液体聚醚多元醇时,尽量选择环氧丙烷封端,而不要选择环氧乙烷封端。聚醚多元醇的羟值控制在 25～1 050,官能度选择范围在 2～6之间[3],羟值高,官能度高的体系强度大、伸长率低、弹性差;反之,则强度小、

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

伸长率高、弹性好。异氰酸酯与水的反应反应式为:



异氰酸酯与水可发生两种作用:一是与异氰酸酯基反应生成脲基使预聚物粘度增大;二是以脲基为支化点还能进一步与异氰酸酯反应,形成缩二脲交联而使预聚物的贮存稳定性降低甚至凝胶;这将导致预聚物的粘度增大,易产生气泡,流动性差,难以与扩链剂混合均匀,最终影响产品的力学性能。由此可见,如对聚醚多元醇以及其它原料中的微量水分不加以控制的话,势必会出现半预聚物粘度过大,造成供料困难、混合效果差等不良后果。聚醚多元醇具有吸湿性,最大吸湿率可以达到2%[1]。为了确保预聚物质量,必须严格控制低聚物聚醚多元醇中的水分含量,必要时要进行脱水处理,保证所用聚合物多元醇的水分含量低于0.05%;同时密封贮存,最好充入氮气或干燥空气。

3.4 A组分合成温度的选择

MDI具有很强的自聚倾向,易生成二聚体或三聚体。温度越高,MDI的自聚倾向越大,生成的半预聚物粘度越高,贮存稳定性越差,因此在合成半预聚物时,必须在较低的温度下进行。但氨基甲酸酯与—NCO基的反应在高温或催化剂(如强碱)存在下才有明显的反应速度,反应生成脲基甲酸酯支链或交联。综合考虑生产效率及产品质量,合成温度一般控制在60～80 ℃之间,不能超过100 ℃。

3.5 A组分合成反应时间的选择

随着反应的进行,预聚物体系中羟基和异氰酸酯基含量不断减少,氨基甲酸酯浓度则从零逐渐增加,在预聚反应完全后,羟基含量应为零;若达到终点时,继续延长反应时间则会导致异氰酸酯的副反应发生。试验以n(MDI)∶n(聚醚1)=3∶1和n(MDI)∶n(聚醚2)=4.5∶1两个体系为考察对象,反应温度为80 ℃,反应时间对预聚物体系反应的影响见表2。

表2 反应时间对预聚反应的影响

预聚体	反应时间 h	ω(—NCO)/% 起始值	理论值	实验值
MDI聚醚1	0.5	14.4	9.60	11.13
	1.0	14.4	9.60	10.27
	1.5	14.4	9.60	9.74
	2.0	14.4	9.60	9.41
	2.5	14.4	9.60	9.37
MDI聚醚2	0.5	12.1	9.41	10.81
	1.0	12.1	9.41	9.94
	1.5	12.1	9.41	9.48
	2.0	12.1	9.41	9.37
	2.5	12.1	9.41	9.32

由表2可知,随着反应时间的延长,—NCO的含量接近理论值。当MDI/聚醚1体系预聚反应2.0 h时,—NCO含量和理论值基本符合;继续反应至2.5 h时,体系的—NCO含量已经几乎不变,所以预聚时间为2.0 h。MDI/聚醚2体系也出现了相似的结果。由表2计算得出,在预聚反应1.0 h时两体系的—NCO基本反应了80%以上,反应主要在前期进行。

3.6 扩链剂的选择

喷涂聚脲弹性体配方多种多样,产品应用十分广泛,但其合成工艺过程一般使用一步半法,也叫半预聚物法或半预聚体法。它是将二异氰酸酯和低聚物多元醇或氨基聚醚反应先合成半预聚物。通常这种半预聚物分子的端基为异氰酸酯基(—NCO),平均相对分子量较低,一般在5 000以下。要将预聚物加工成制品,还需要加入胺类扩链剂和氨基聚醚的混合物与之反应。胺类扩链剂中的氨基与上述预聚物中的—NCO端基反应,生成氨基甲酸酯或脲,起扩链作用。活泼氢个数大于2的二胺化合物与上述半预聚物反应时,既可起扩链作用,又可起交联作用,称之为扩链交联剂。

目前最常用的胺类扩链剂是二乙基甲苯二胺(DETDA),它是目前颜色最浅的、已商品化的液体芳香胺类扩链剂,具有反应速度快、初始强度高、保色性好等特点,适用于生产浅色产品,同时还能提高产品拉伸强度、冲击强度和耐热性能。由于其化学活性特别高,与A组分的反应速度相当快,而使体系凝胶时间非常短(通常凝胶时间小于3～5 s),因而存在对底材的润湿能力弱、附着力差、层间结合不理想、涂层表观状态差、涂层内应力大等一系列缺点,难以满足通用型施工的要求。因此,如果在喷涂聚脲弹性体配方中加入一部分化学活性较低的位阻

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

型胺类扩链剂,如 Unilink4200 或 H - 256 (MBOEA),可以把凝胶时间延长至 30～60 s,涂层具有更好的流平性及附着力,同时减少了涂层的内应力。两种不同比例的液态胺扩链剂对涂料凝胶时间、拉伸强度、伸长率及硬度的影响[4]见表 3。

表 3　两种不同比例的液态胺扩链剂对涂层性能的影响

性　能	*m* (DETDA) ∶*m* (MBOEA)		
	9 ∶12	6.5 ∶14.5	4 ∶17
凝胶时间 /s	10.5	20	25
拉伸强度 /MPa	25	20	16.5
断裂伸长率 /%	360	400	420
硬度 (邵 D)	58	55	40

从表 3可以看出,随着 MBOEA扩链剂用量的增大,除了体系的凝胶时间大幅度延长、伸长率明显增大外,拉伸强度显著降低,同时硬度也降低,所以在选用这两种液态胺类扩链剂时,应综合考虑涂料的各种性能。

3.7　A、B组分的配比

3.7.1　异氰酸酯指数

异氰酸酯指数是指配料时半预聚物 A组分中异氰酸酯当量粒子的物质的量与 B组分中端氨基聚醚及扩链剂当量的物质的量的比值,或 —NCO 与 —NH_2 或 —NH 的物质的量比。在喷涂聚脲弹性体配方设计时,A组分与 B组分的物质的量(即异氰酸酯指数)一般设定在 1.05～1.1左右,其主要原因为:①半预聚物在储存过程中 —NCO 含量会有一定程度的下降。②在施工过程中,极少部分的湿气会与异氰酸酯反应,因此异氰酸酯稍微过量一些可以适当补偿在贮存、施工过程中的损失。③异氰酸酯过量太多,即异氰酸酯指数大于 1.1,则多余的异氰酸酯会和空气中水分反应,容易发泡。

3.7.2　A、B组分的体积比

A组分与 B组分的体积比应设计为接近 1 ∶1,尽管目前已有适合于不同组分比的喷涂设备问世,但从混合效果而言,体积比为 1 ∶1时,混合效果最好;而且从实用化角度考虑,体积比为 1 ∶1时,操作方便,更适合于普通工作人员使用。

3.7.3　A、B组分的粘度

为了达到最佳的混合效果,喷涂聚脲弹性体一般要求 A、B组分的粘度尽可能低,两组分的粘度最好控制在 2 000 mPa·s以内,在喷涂温度下最好控制在 50～100 mPa·s,甚至更低,以便于物料的搅拌、提升和输送;并且两组分的粘度要尽量接近,有利于提高混合效果。

通常情况下,半预聚物 A料粘度较高。如果出现 A料粘度过大,造成 A料压力远远高于 B料,产生喷涂压力不平衡,出现“五指状”、“麻绳状”扇面,甚至造成过压停机。如果在 A、B压力不平衡状态下喷涂,得到的喷涂聚脲弹性体外观粗糙、表面凹凸不平、色泽不均匀、强度低、附着力差,个别情况甚至粘手、不固化。因此,控制喷涂聚脲弹性体中 A料的粘度,是获得高质量产品的关键。

为了降低粘度,可以适当加入稀释剂,稀释剂应遵循以下原则:①在半预聚物 A料中贮存稳定,对贮存期影响不大;②对材料的力学性能影响不大,保持甚至增强弹性体的物理性能;③有明显的降粘度效果。目前喷涂聚脲弹性体常用的稀释剂有邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)、碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸乙烯酯 (EC)等。

3.8　功能性填料的选择

3.8.1　云母玻璃鳞片

云母玻璃鳞片是片状结构,在涂层中与基体相互平行叠压排列形成数层或数十层的致密防渗层而起屏蔽作用。这种屏蔽作用对紫外线有良好的反射性和阻止紫外线的辐射,从而延缓紫外光破坏涂层,防止涂膜的老化和龟裂;良好的屏蔽性也使得介质渗透扩散的途径变得曲曲折折,大大延长了介质渗透扩散到基体的时间,从而阻止了水、气体和化学介质的渗透,保护了漆膜,使云母玻璃鳞片漆的耐久性优于一般色漆;并且云母玻璃鳞片在涂层中可以形成许多小区域,使树脂的微裂纹、微气泡相互分割,减少了涂层与基体之间的热膨胀系数差,增加了漆膜的弹性,起到阻尼、绝缘和减震的作用,提高漆膜的机械强度和抗冲击性。另外,云母玻璃鳞片的存在使涂层的硬化收缩率及与底材界面的内应力明显减小,有助于抑制厚涂施工时及使用过程中涂层的龟裂、剥落现象。

3.8.2　多聚磷酸盐

常用的含铅、铬等重金属防锈颜料虽然具有优异的防腐蚀性,但毒性较大,不符合环保要求。与传统的防腐蚀材料相比,多聚磷酸盐无毒、防腐蚀性能更好,这是因为铬酸盐对腐蚀离子 (Na^+、Cl^-、SO_4^{2-}等)的浸入比磷酸盐更敏感,多聚磷酸盐中的 PO_4^{3-} 具有很好的化学活性,其水解产物能形成附着并阻蚀络合物,使金属底材表面磷化,在阳极范围内形成特别有效的钝化膜保护层。

3.8.3　偶联剂的选用

(下转第 45页)

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

由于单炉配套使用的火管式废热锅炉普遍存在运行周期短、频繁漏水的问题,公司对部分锅炉进行了改型。

2.1 改造情况

经过考察,我们选用了河北丰南公司设计生产的夹套式废热锅炉,该型锅炉整个换热器由上至下分为管式过热器、套管式蒸发器和盘管式软水预热器三部分。为了降低改造费用,我们保留了原火管式废热锅炉的外筒体,对锅炉内件实行了整体更换,全部改造工作于 2002年 11月完成。锅炉运行初期效果良好,但在 2003年 1月却出现了漏水现象,主要在预热器的盘管上,为此我们向生产厂家提出了改进建议:①软水加热器管间距由原来的 32 mm增至 50 mm以上,从而改善气体的流通性能。②在软水加热器及过热器上方的气体再分布的区域,增加防磨护瓦,材质选用耐磨铸铁。为防止气漩使护瓦移动,采用抓钉加以固定。③由于制贫气时二次风的使用,烟气温度一般控制在 800～1 100 ℃,过热器管壁温度可达到 450～550 ℃,严重影响了换热器的使用寿命,因此我们提出设计一台专用制贫气的废热锅炉,将过热器的材质由 20#普通钢改为 15CrMo。厂家采纳了我们的建议,改造工作分别于 2003年 3月、6月、7月相继结束。

2.2 运行情况

新区 4台废锅投运后,工艺运行稳定,入炉蒸汽汽耗明显降低,经计算采用能量分级利用后,热效率提高了 16%～20%,锅炉平均蒸发量由 1.2～1.5 t/h增加到 1.7～2.1 t/h,出过热器蒸汽温度由 140～150 ℃提高到 265～275 ℃。蒸汽温度提高后,煤气炉的蒸汽分解率由 55%上升到 65%,从而提高了汽化强度及产气量,经济效益显著。

3 炉篦的改造

3.1 改造情况

近年来由于大量使用劣质杂煤,我公司采用的 AX-Φ 3 600五边扇形炉篦经过长时间的应用之后,越来越显露出它设计上的不足之处,主要表现为:①返焦率高;②带出物多;③排渣、破块能力弱。2005年 3月,分厂主要技术人员对数家新型炉篦使用厂家及生产厂家进行了多次考察论证,在 5～7月单炉大修期间,11#、12#煤气炉分别使用了 ZL-Φ 3 600七层六边宝塔型炉篦(其中 11#炉是小粒煤专用炉篦),配套灰犁采用人字形灰犁。

3.2 运行情况

炉篦改造后,返焦率高、带出物多、排渣破块能力弱等问题得到了有效控制,同时由于新型炉篦排渣方式比较合理,减少了对夹套底部的挤压强度,延长了夹套锅炉的使用寿命。唯一不足之处在于对所烧原煤具有选择性,它不适合烧河北、宁夏等灰熔点低且机械强度、稳定性较差的原料,容易出现熔融状态,堵塞炉篦通风孔的现象;相反,对山西性质较好的原料能充分显现它的优越性。

4 结束语

通过以上诸多成功改造,不仅增强了我公司的生产能力,提高了能源利用率,延长了设备使用寿命,而且有效地降低了消耗。

(上接第 31页)

云母玻璃鳞片具有耐光、耐热、耐水、耐酸碱性,它在涂层中以重迭方式平行于底材方向呈定向排列,可切断成膜物质通向腐蚀性环境的毛细孔,从而起到屏蔽作用。但云母玻璃鳞片与树脂的粘接能力较弱,腐蚀因子可能在鳞片和树脂的界面上进行渗透迁移,影响防腐效果,因此,采用钛酸酯偶联剂,在树脂和玻璃鳞片之间形成化学键或氢键缔合,以增加附着力,达到屏蔽和抑制腐蚀离子的迁移。

4 结束语

喷涂聚脲弹性体是双组分反应固化生成的高分子弹性涂膜,具有相当广泛的应用领域和前景,是新一代国际最新防腐蚀技术的代表。本文介绍了喷涂聚脲弹性体的制备方法,并分析讨论了影响合成防腐蚀喷涂聚脲弹性体 A组分的异氰酸酯、预聚物、合成温度及时间等主要因素;分析讨论了影响防腐蚀喷涂聚脲弹性体性能指标的诸如扩链剂、组分的配比、功能性填料等主要因素。

参考文献:

[1] 黄微波. 喷涂聚脲弹性体技术 [M]. 北京:化学工业出版社, 2005. 1-13.
[2] 谢富春,余东升,张玉清,等. 影响聚醚型聚氨酯预聚体合成的因素 [J]. 涂料工业, 2006, (7): 34-37.
[3] 钟　鑫,易建英,晏才顺. 喷涂聚氨酯(脲)弹性体的研究 [J]. 中国涂料, 2006, (6): 28-30.
[4] 王海荣,张海信. 聚脲弹性体在海上钢结构防腐蚀中的应用研究 [J]. 涂料工业, 2006, (5): 44-46.

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net