.doc in alpha 豆丁

特别说明

此资料来自豆丁网(http://www.docin.com/)

您现在所看到的文档是使用**下载器**所生成的文档

此文档的原件位于

http://www.docin.com/p-103798581.html

感谢您的支持

抱米花

http://blog.sina.com.cn/lotusbaob

.doc in alpha 豆丁

高性能聚脲弹性体防水涂料的制备及成型工艺对力学性能的影响

□ 高新田，马 金，刘 棋，庄建林
（江苏兰陵化工集团有限公司，江苏常州 213119）

摘要：通过分子结构设计，成功合成了高性能聚脲弹性体涂料，通过黏度-温度曲线选定了最佳的喷涂工艺参数。采用拉伸、红外光谱、凝胶含量和扫描电镜等表征手段，研究了成型工艺对材料力学性能的影响。结果表明，采用喷涂工艺成型制备聚脲样片的拉伸强度值为25 MPa，而采用溶液涂膜法制备聚脲样片的拉伸强度为54.2 MPa，综合分析后认为，二者拉伸强度的差异是由于喷涂及固化过程中在聚脲样片内部产生了大量气孔所致，并通过扫描电镜照片进行了验证。

关键词：等体积；双组分；聚脲弹性体防水涂料；喷涂成型；力学性能
中图分类号：TQ630.6　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1006-2556(2010)01-0023-04

Preparation of high property polyurea elastomer water-proofing coatings and the influence of forming process on the mechanical property

Gao Xintian, Ma Jin, Liu Qi, Zhuang Jianlin
(Jiangsu Lanling Chemical Group Corporation Ltd., Changzhou 213119, Jiangsu Province)

Abstract: Through the design of molecule structure, we have prepared the high property polyurea elastomer coatings; and by the method of viscosity-temperature curve, optimized the spraying technical parameters. Tensile method, IR spectrum, gel content and scanning electron microscope are used to investigate the influence of forming process on mechanical property of the material, showing that the tensile strength of polyurea sample by spraying process is 25 MPa and the tensile strength by solution coating method is 54.2 MPa. Through comprehensive analysis, we think that the difference of the tensile strength is caused by the large amount of bubble in polyurea samples produced in the process of spraying and curing. This has been verified by the SEM pictures.

Keywords: same volume, two-package, polyurea elastomer water-proofing coatings, spraying forming, mechanical property

0 前 言

双组分聚脲弹性体是通过A组分（异氰酸酯同聚醚反应生成的端异氰酸根预聚物）和B组分（氨基聚醚复配物）反应制备的高性能材料[1]。由于异氰酸根和氨基生成脲键的反应速率极快，传统喷涂工艺无法成型，所以长期限制了该材料在工业领域中的应用。

自从Huntsman公司[2]率先研发成功喷涂聚脲弹性体技术以来，聚脲弹性体防水涂料就凭借无溶剂、快速固化、对温湿度不敏感以及优异的物化性能[3]得到了迅猛的发展。特别是近年以来，在国内京津高铁、京沪高铁中成功的应用，该材料已成为未来几年防水涂料发展的方向和前沿，并且可以预期，随着人们对环境的高度重视[4]，聚脲弹性体防水涂料将会在业内占有更高的市场份额。

本文通过分子结构设计合成了无溶剂、等体积的高性能聚脲弹性体防水涂料双组分，通过对其黏度的测试选定了最佳的喷涂工艺，制备出能够满足喷涂聚脲防护材料行业标准HG/T3831-2006要求的样片。之后通过喷涂成型和溶液涂膜法成型的标

准样片进行比较，研究分析了成型工艺对材料力学性能的影响，发现喷涂法能够实现双组分均匀的混合，达到较高的凝胶含量，但内部存在的大量气孔导致其拉伸强度偏低。因此，配方的研制和喷涂设备的设计，仍然是限制该材料迈向更高平台的瓶颈。

1 试验部分

1.1 试验原料

液化MDI(MM103C，异氰酸根质量分数29.45 %)，巴斯夫；端羟基聚醚，山东蓝星东大化工；端氨基聚醚JeffamineD-400、D-2000、T-5000和扩链剂二乙基甲苯二胺DETDA，Huntsman；乙酸乙酯(化学纯)，国药集团化学试剂。

1.2 试验方法

1.2.1 聚脲弹性体防水涂料A、B组分的制备

在干燥的单口烧瓶中加入一定量的液化MDI，搅拌下按比例加入端羟基聚醚，室温搅拌20 min至均匀后，升温到70 ℃反应5 h，得到异氰酸根含量为15%的A组分。按照分子结构设计，一定比例搅拌混合均匀端氨基聚醚D-400、D-2000、T-5000和扩链剂DETDA，加入2%的色粉研磨细化后得到B组分。

1.2.2 溶液涂膜法成型聚脲弹性体防水涂料标准样片

将等体积的A、B组分分别溶于乙酸乙酯中配制成25%的溶液，在高速搅拌下混合10 s后，倒入模具之中，涂膜在5 s后凝胶固化。将膜在(23 ± 2) ℃的环境下放置2 d挥发溶剂，再用水浸泡后揭下样片，之后继续在(23 ± 2) ℃的环境下养护7 d，得到标准样片。

1.2.3 喷涂成型聚脲弹性体防水涂料

使用GRACO的公司生产的E-XP2聚脲喷涂设备。设定A、B组分工作温度80 ℃，工作压力2 kPa喷涂聚脲样片于聚酯片上，10 s表干后揭下，在(23 ± 2) ℃的环境下养护7 d，得到样片。

1.3 测试方法

黏度测试采用上海尼润智能科技有限公司的NDJ-5S型数字黏度计进行测试。拉伸试验使用Instron1121型拉力机，选用5 kN传感器，500 mm · min^{-1}拉伸速率测试[5]。红外光谱使用Nicolet-Nexus67型红外光谱进行测试；扫面电镜使用Hitachi-S4700型电镜测试。

2 结果与讨论

2.1 聚脲弹性体防水涂料双组分的黏度分析

喷涂聚脲弹性体技术是采用高温、高压、对冲式混合工艺[6]，在混合室内等体积计量混合双组分后快速喷出成型。为达到最好的混合效果，要求通过控制喷涂工艺(压力和温度)，最大程度地实现A、B组分低黏度、等黏度。图1是A、B组分黏度随剪切速率和温度的影响关系曲线。从Ⅰ图中可以看出，在20 ℃相同温度下A、B组分的黏度均随着剪切速率的增加而增加，并且在相同的剪切速率下，A组分由于氢键[7]的存在，其黏度远远大于B组分，因此在喷涂时不能通过调节压力实现两组分低黏、等黏。而另一方面，高的压力可以减小枪头堵塞的可能，并且有利于涂料的喷出成型，选择仪器最大转速60 r/min，测量了两组分黏度随温度的变化曲线，如Ⅱ图中所示，可以观察到随着温度的增加，A、B两组分黏度均快速减小，同时逐渐接近，当温度为80 ℃时，分别达到21 mPa · s和18 mPa · s，因此可以通过调节喷涂温度的途径来消除A、B组分黏度差异，同步实现双组分的低黏度和等黏度，达到最佳的混合效果。

2.2 聚脲弹性体防水涂料的力学性能分析

图2是聚脲弹性体防水涂料的应力应变曲线，其中a曲线是在配方设计时，采用溶液涂膜法成型的标

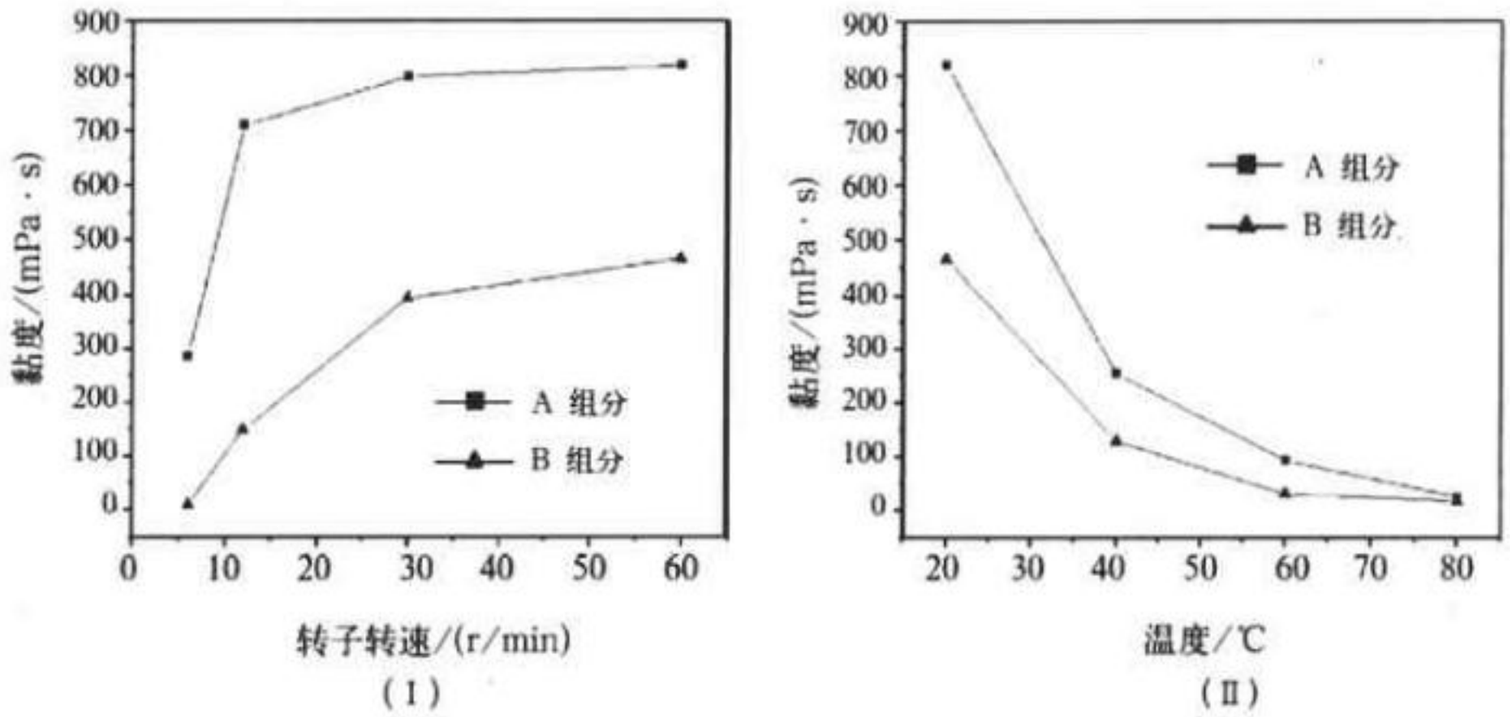
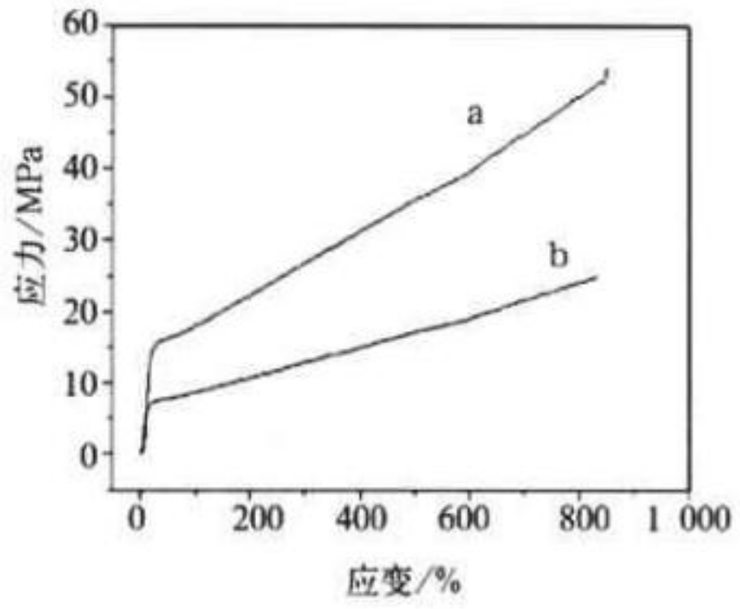


图1 聚脲弹性体A、B组分黏度随剪切速率(Ⅰ，20 ℃)和温度(Ⅱ，60 r/min)的影响关系

准样片测试结果，可以发现其拉伸强度和断裂伸长率分别高达54.2 MPa和852%。而采用上述喷涂工艺成型相同配方的样片，其拉伸强度降低至25 MPa，断裂伸长率却仍然保持833%。虽然25 MPa能够满足喷涂聚脲防护材料行业标准HG/T3831-2006的要求，但导致喷涂成型后拉伸强度接近50%下降的原因，以下将从混合反应程度和材料断面两个角度进行研究分析。



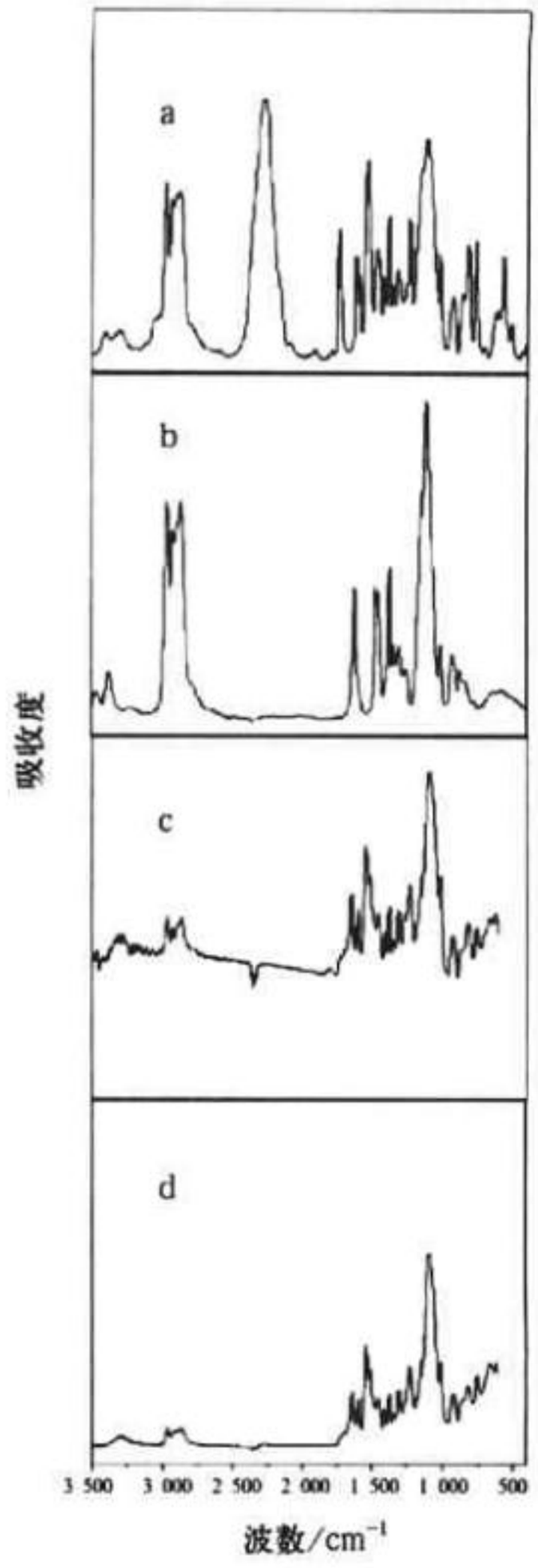
(a.溶液涂膜法标准样片；b.喷涂成型样片)

图2 聚脲弹性体防水涂料的应力应变曲线

2.3 喷涂成型聚脲弹性体防水涂料对力学性能影响的分析

2.3.1 双组分的混合反应程度分析

图3是红外光谱对样品的分析结果，从图3(a)中可以观察到A组分分别在1 100 cm^{-1}、1 735 cm^{-1}和2 264 cm^{-1}处出现醚键、氨基甲酸酯中碳氧双键以及异氰酸根的伸缩振动峰，所以可以断定成功合成了端异氰酸根的预聚物;B组分是端氨基聚醚和扩链剂的复配物，见图3(b)，分别在1 100 cm^{-1}和3 371 cm^{-1}处出现醚键和伯氨中氮氢键的伸缩振动峰，在1 619 cm^{-1}处出现伯氨中氮氢键的变形振动峰。而与图3(c)中溶液涂膜标准样片相比，图3(d)中喷涂成型样片的红外谱图同样没有在2 264 cm^{-1}处出现异氰酸根的伸缩振动峰，1 619 cm^{-1}和3 371 cm^{-1}处出现伯氨中氮氢键的变形和伸缩振动峰，说明异氰酸根和氨基已经完全反应。图4是使用溶剂丙酮抽提聚脲样片的凝胶含量曲线[8]，可以发现采用喷涂成型和溶液涂膜成型的曲线有着相似的规律，随着聚合物的溶胀、低聚物的溶解，样片质量在8~10 h达到平衡，在10 h时均有95.6%的凝胶含量。因此，通过红外光谱和凝胶含量表征，可以判定采用上述喷涂工艺能够实现双组分均匀地混合。



(a)A组分；(b)B组分；(c)溶液涂膜法标准样片；(d)喷涂成型样片

图3 聚脲弹性体防水涂料的红外光谱分析

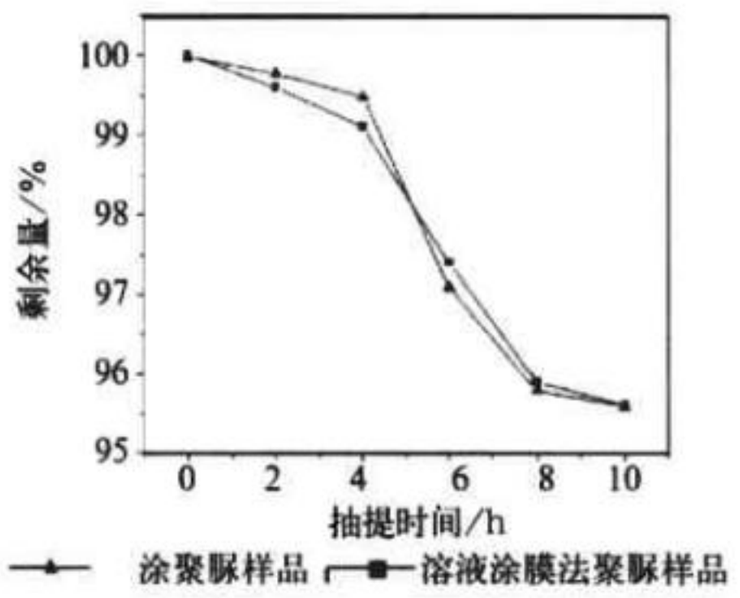


图4 聚脲弹性体防水涂料的凝胶含量曲线

2.3.2 材料断面分析

图5是拉伸试验样品的扫面电镜照片，可以很明显地观察到，除了2张照片均为粗糙的韧性断裂面外，喷涂成型样片不像溶液涂膜标准样片一般密实，其中含有20 μm的气孔。这些气孔会成为拉伸测试时缺陷，从而喷涂成型样片的拉伸强度小于材料实际值。

www.docin.com

创新设计JF—300实验用轻型搅拌、分散机
(直流无刷电机变频调速，节能型)
——赛杰公司的最新奉献

一机多用的搅拌、分散、砂磨多功能机在实验室得到广泛使用。由于其多功能兼用性决定了专用性方面的不足。砂磨功能需要较大的功率而转速则较低；高速分散时要有良好的高速性能而所需功率并不大；低速搅拌时则要有强劲的低速输出扭矩。



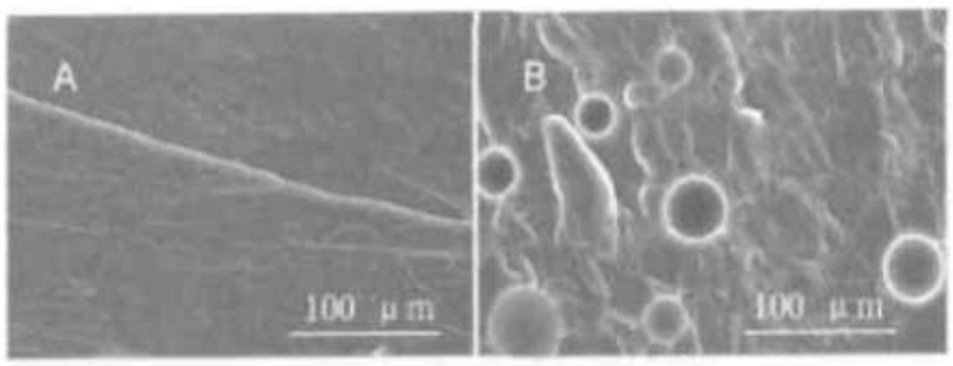
JF—300实验用轻型搅拌、分散机具有：

1. 直流无刷电机变频调速，无碳刷，无火花。电机功率300W。无级调速100r/min—6000（8000）r/min。
2. 与交流电机相比，低速时扭矩大，稳速性能极佳。能耗低50%。使用五年省出一台机。
3. 不锈钢面板，结构简单。重量轻，使用轻巧灵便。价格低廉。
4. 工作容器最大直径150mm，最大高度200mm。

*本公司专注于实验室搅拌机、高速分散机、砂磨机、篮式砂磨机、多功能机的开发制造。功率100W—2200W。有交流变频、直流无刷变频、防爆型等。调速控制仪有多功能多规格供选。



上海赛杰化工设备有限公司
地址：上海共和新路1158号203室
电话：021-56624891
传真：021-56324245
网址：www.saijie.com
电邮：saijiecoating@163.com



(A.溶液涂膜法标准样片；B.喷涂成型样片)
图5 拉伸试验样品断面的扫描电镜形貌照片

3 结 论

本文通过分子结构设计合成了高性能聚脲弹性体防水涂料，并且对其黏度的表征选定了最佳的喷涂工艺，实现了双组分均匀的混合，制备出符合喷涂聚脲防护材料行业标准HG/T3831-2006要求的样片。研究了喷涂成型方法对材料力学性能的影响，发现喷涂样片的拉伸强度比溶液涂膜法制备的标准样片有所下降，其原因是聚脲样片中存在的气孔所致。

参考文献

[1] 刘立峰.聚脲弹性体性能研究[D].北京:北京化工大学,2004

[2] PRIMEAUX D. J.Polyurea spray technology in commercial applications[c].60 Years of Polyurethanes:International Symposium and Exhibition. Michigan:University of Detroit, 1998:224-238

[3] 陈酒姜,黄微波,杨宇润,等.SPUA-301喷涂聚脲阻燃材料的研制[J].聚氨酯工业,2000,15(2):17-20

[4] PRIMEAUX Ⅱ,et al.Polyurea Spray Railcar Lining Systems[P].US,5731397. 1998-03-24

[5] ROLAND, C.M., TWIGG J.N., VU Y., et al.High strain rate mechanical behavior of polyurea[J].Polymer,2007,48:574-578

[6] 黄微波.喷涂聚脲弹性体技术[M].北京:化学工业出版社,2005:137

[7] CHEN Q., YANG G., WANG Y.,et al.Hydrogen bonding interactions in polyureas as studied by variable-temperature high-resolusion 1H NMR spectroscopy[J].Journal of Molecular Structure,1998,471:183-188

[8] 李军.NBR中凝胶含量的测定[J].橡胶工业,2005(52):112-113

收稿日期 2009-12-17