

聚脲防水材料研究综述

郑佳顺^{1,2}, 师文豪^{1,2}, 朱晓丹², 周 勇^{1,2}

(1.苏州科技大学土木工程学院,江苏 苏州 215011; 2.昆山市地下空间技术研究院有限公司,江苏 苏州 215300)

摘要: 对聚脲防水材料的发展历程、防护应用、反应机理、配方工艺等方面进行了系统介绍,从材料的主要性能、应用领域等关键角度进行全方位总结分析。分析了聚脲防水材料研究存在的问题,探讨了可能的发展方向,为聚脲防水材料后续研究与创新提供参考。揭示了目前聚脲弹性体材料体系繁多,研究手段大不相同,急需一个完整的研究体系,微观结构方面可针对不同的使用环境和施工条件进行相应改进,需对喷涂设备的性能及使用限制进行改进,分析出聚脲防水防腐影响因素,为新型防水防腐材料的研发设计提供指导。

关键词: 聚脲弹性体; 防水材料; 力学性能; 反应机理

中图分类号:TQ637 文献标志码:A 文章编号:1007-9548(2024)10-0039-04

Research Summary of Polyurea Waterproof Material

ZHENG Jia-shun^{1,2}, SHI Wen-hao^{1,2}, ZHU Xiao-dan², ZHOU Yong^{1,2}

(1.School of Civil Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, Jiangsu, China;

2.Kunshan Underground Space Technology Research Institute Co., Ltd., Suzhou 215300, Jiangsu, China)

Abstract: The development process, protective application, reaction mechanism, formulation process and other aspects of polyurea waterproofing material were systematically reviewed, and its main performance, application fields and waterproof effect were discussed. This paper summarizes the existing problems in the research of polyurea waterproofing materials and looks forward to its development prospects, which can provide a reference for the research of polyurea waterproofing materials and the design of new waterproofing materials. It has been revealed that there are various systems and research methods for polyurea elastomer materials, and a complete research system is urgently needed. In terms of microstructure, corresponding improvements can be made for different usage environments and construction conditions. The performance and usage limitations of spraying equipment need to be improved, and the factors affecting polyurea waterproofing and anti-corrosion are analyzed to provide guidance for the research and design of new waterproofing and anti-corrosion materials.

Key words: polyurea elastomer; waterproof material; mechanical properties; mechanism of reaction

0 引言

自建筑业发展以来,防水材料一直是防水领域的关键问题。防水材料分为无机和有机两大类,其中,无机防水材料主要是水泥基材料,因其抗压强度较高,

现多用于加固补强;有机防水材料都是化学高分子材料,施工期间防水主要使用防水卷材,后期防水主要使用聚氨酯防水材料。聚氨酯防水材料因黏结性能良好、抗压强度高、可灌性好等优点,在美缝、喷漆、防腐防水等领域广泛应用,但聚氨酯防水材料的弹性较差、凝结干燥后有一定收缩率,所以不适用于活动型裂缝的渗漏水治理。通过改变聚氨酯成分得到的聚脲防水材料有效解决了这一问题。

异氰酸酯与氨基或胺类化合物混合后反应生成聚脲^[1],聚脲不仅具有优秀的黏结性能和固含量,还具有

收稿日期:2024-01-15

基金项目:国家自然科学基金项目 42202306。

作者简介:郑佳顺(2000—),男,硕士在读,土木水利岩土工程方向,主要从事建筑物地下变形缝渗漏水治理研究工作。E-mail:3012074638@qq.com。

良好的抗拉强度和弹性回复率,能有效应用在防水防腐领域。尽管聚脲在全球防水材料行业的市场份额相对较小,但自推出以来,它已经获得了显著的发展。根据市场总值数据,聚脲材料的全球市场价值从2002年的7 500万美元开始,经过短短18年就增长了8亿美元。此外,如图1所示,在过去的10年中,关于聚脲防水材料的高质量研究文章数量持续增长^[2]。

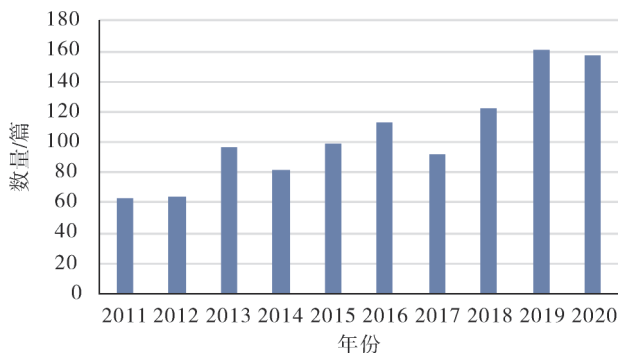


图1 关于聚脲材料的SCI论文统计

20世纪初,科研人员在研究耐高温材料时偶然发现了聚脲的雏形,但受限于当时试验条件,并未进行深入研究。之后20年,苏联专家Fedotova^[3]开始致力于聚脲材料研制,第一代芳香族聚脲也相应产生,但MDI基的聚脲存在无法顺利成型的问题,难以应用于防水材料领域。而喷涂设备的出现使得聚脲防水材料市场出现了转机,之后更是大大促进了聚脲的发展,美国和德国在喷涂聚脲设备领域起到了带头作用,出现了Bayer、BASF、Future和Uniroyal等喷涂聚脲技术的领先公司。1975年,Texaco公司^[4]成功研发出喷涂聚脲弹性体技术,简称SPUA技术,他们所使用的聚脲已成功反应并顺利成型,不久之后,Texaco公司发表了第一篇聚脲与SPUA技术的研究论文。1991年,美国、加拿大、格陵兰岛等地区开始使用SPUA技术。SPUA技术分别于1993年、1995年、1997年被引进到澳大利亚、日本、韩国。美国为了将SPUA技术推广至全世界,在21世纪初创立了聚脲发展协会^[5],致力于各国学者共同研究聚脲。在国内,黄微波教授和其团队^[6]率先开始SPUA技术的研究,他们在1995年购买和研究SPUA技术,并于之后一年前往美国更细致地研究聚脲喷涂设备,努力调查分析了Graco、Gusmer、Binks等公司的喷枪和主机等专业技术设备,推进了国内喷涂设备的发展。1998年我国顺利研发出了代号为SPUA-I02的防水耐磨材料^[7-8],这也是我国第一个拥有自主知识产权的聚脲配方。1999年,我国开始投入使用SPUA技术。更详细的聚脲材料发展历史可参考郭国

吉的《聚脲弹性体防护材料的研究进展》^[2]。

在现有的关于聚脲的文献中,介绍聚脲在防水领域应用的综述较少,本文将按照聚脲的单组分、双组分两个类型,对聚脲防水材料的发展历程、防护应用、反应机理、配方工艺等方面进行系统地介绍,从材料的主要性能、应用领域等关键角度进行全方位总结分析,对其发展方向进行探讨,为今后聚脲防水材料的研究做参考。

1 材料类型

聚脲防水材料按其材料成分的不同,分为芳香族聚脲、脂肪族聚脲和聚天门冬氨酸酯聚脲。芳香族聚脲涂料拥有较好的黏结性、耐腐蚀性以及耐磨性能,但也有抗紫外线能力差、使用周期短等缺点。脂肪族聚脲的耐老化性优异,适合使用在室外场景。聚天门冬氨酸酯聚脲具有较低的反应活性和表面干燥速度,在工程中有很强的实用性。按构成组分数量的不同,聚脲防水材料又分为单组分聚脲防水涂料和双组分聚脲防水涂料^[9]。

2 材料性能

2.1 单组分聚脲防水材料

单组分聚脲具有优异的耐候性、耐磨性、抗紫外线性能以及附着力,因此被广泛应用于建筑、船舶、汽车、电子、机械、水利工程等行业。单组分聚脲因使用方式不同,被分为单组分聚脲防水涂料和单组分聚脲注浆液。

2.1.1 单组分聚脲防水涂料

单组分聚脲涂料是以多异氰酸酯(—NCO)封端的预聚体、含有封闭氨基的潜伏性固化剂、其他惰性物质构成的单包装混合物,涂抹后在空气中水分子作用下,形成以脲键相连接的涂膜,从而起到防水密封作用。单组分聚脲防水涂料无需现场再调配,施工方式包括手工涂抹和机器喷涂,设备为抹刀、刮刀或单组分喷涂机^[11]。

黏结性方面:单组分聚脲黏结强度大于2.5 MPa,能够与接触面良好地黏结,可以防止小程度开裂和微小变形下黏结处脱落,在地下车库抗裂、建筑物表面防水抗裂等领域有优异表现。

凝结时间方面:表面干燥时间约3 h,完全干燥时间约6 h,对基层浸润时间长,渗透基层效果好,有充分的施工时间,但施工周期也会相应延长,会出现妨碍出行、涂抹面破坏等不便情况。

耐久性方面:单组分聚脲具有优秀的耐老化性能和良好的抗酸、抗盐、抗碱性能,经某防水材料公司长时间测试,喷涂聚脲人工气候老化1 500 h后,表面不变色不开裂,主要性能保留85%。

环保性方面:单组分聚脲固体含量在 80%以上,可挥发物质极少,不会被大量吸入,但该材料含有一定的有害物质,如挥发性有机物、苯、苯酚等,虽然已限制含量,但仍不能做到完全环保^[12]。

单组分聚脲防水涂料在水利水电工程、住宅表面、钢结构、油库、储罐等建筑物和构筑物防水防腐领域有广阔的应用前景。单组分聚脲防水材料的性能^[12]如表 1 所列。

表 1 单组分聚脲防水材料性能

项目	指标	
密度/(g·cm ⁻³)	1.3~1.6	
表干时间/h	≤3	
实干时间/h	≤6	
固体含量/%	≥80	
黏结强度/MPa	≥2.5	
硬度(邵 A)	≥60	
拉伸性能	拉伸强度/MPa	≥15
	断裂伸长率/%	≥300

2.1.2 单组分聚脲注浆液

单组分聚脲注浆液的基料为单组分聚脲,材料接触空气后会形成高分子聚合物弹性体,分为聚脲注浆液 I 型和 II 型^[13]。

I 型注浆液采用压力注浆,注浆液的拉伸强度大于 2 MPa、延长率大于 300%、弹性恢复率大于 90%,具有良好的弹性和拉伸性能,固化后的黏结强度大于 1 MPa,与接触面有一定的黏结能力,能对变形缝或者活动型的裂缝等易扰动部位进行有效封堵,裂缝有明显水流时封堵效果大幅度下降。

II 型灌浆料的固体含量大于 95%、黏结强度大于 2 MPa、延长率大于 450%、弹性恢复率大于 95%,拥有优秀的黏结强度和断裂伸长率,但浆液黏度大于 8 000 mPa·s,流动性差,压力注浆时的大压力会破坏结构体,起到反效果,一般采用灌浆工艺,适用于平面上较宽裂缝的灌浆封堵,如道路裂缝、地面坑洞等。

I 型和 II 型注浆液的表面干燥时间均小于 4 h,实际干燥时间均小于 6 h,有较长的施工周期。单组分聚脲注浆液含有一定的有害物质,不能做到完全环保。现在单组分聚脲注浆液使用率较小,但因单组分聚脲优秀的性能,未来可有效应用于交接缝的填充、施工缝的封堵、变形缝渗漏的修缮和道路裂缝或塌陷的临时填补。单组分聚脲注浆液的性能^[13]如表 2 所列。

表 2 单组分聚脲注浆液性能

项目	指标	
	I 型	II 型
固体含量/%	≥90	≥95
黏度/(mPa·s)	≥5 000	≥8 000
表干时间/h	≤4	≤4
实干时间/h	≤6	≤6
黏结强度	干燥基面/MPa	≥1
	潮湿基面/MPa	≥0.8
拉伸性能	拉伸强度/MPa	≥2
	断裂伸长率/%	≥300
弹性恢复率/%	≥90	≥95

2.2 双组分聚脲防水材料

双组分喷涂聚脲防水材料可分为喷涂(纯)聚脲防水涂料(代号 JNC)与喷涂聚氨酯(脲)防水涂料(代号 JNJ),双组分聚脲的甲组分为异氰酸酯类化合物,乙组分为胺类化合物,施工时需要专业的双组分喷涂设备,施工工艺复杂但防水效果好^[10]。

强度方面:双组分聚脲拉伸强度在 10 MPa 以上,抵抗建筑物沉降变形的能力十分优异,拥有 300%的断裂延长率和 40 N/mm 的撕裂强度,喷涂成型后即使构筑物发生明显胀缩开裂变形,涂料依然能够完整地覆盖整个构筑物表面,广西省防城港市于 2010 年完成的三座灯桩就采用了新型聚脲材料。

凝结时间方面:凝结时间小于 45 s,表面干燥时间小于 120 s,喷涂后 1 h 即可供人行走,因施工周期较短,需要在喷涂前对基层整平、打磨与清理,喷涂后及时清理喷涂设备内部,防止残留浆液固化导致设备损坏,施工难度加大,对施工人员的技术要求更高。

耐久性方面:因为纯聚脲反应不需催化剂,并不会导致材料性能骤降,所以 JNC 材料的耐久性能十分优异。青岛某防水公司试验数据显示,JNC 材料经过 35 000 h 的老化测试后无变化,可在自然环境中暴露 13 年而仍保留 85%的性能。

环保性方面:固体含量在 90%以上,挥发性低,不含有害物质,不需要做通风防毒措施,所以适用于人员密集、人流量多的区域。

双组分聚脲适用于体育馆看台、屋面、隧道等复杂构筑物表面的防水喷涂。双组分聚脲防水材料的性能^[10]如表 3 所列。

3 反应机理

3.1 单组分聚脲涂料

单组分聚脲涂料的主要反应机理是封闭活性异氰酸酯基或氨基,使其在正常环境下不反应,所处环境

变化时,会形成活性基团,进而完成反应。潮湿环境中,潜固化剂会与水分子反应使氨基变为活性,之后氨基与异氰酸酯基快速反应固化。这种固化模式为单组分聚脲成膜创造了一种新思路,也能做为泡沫消除剂使用,减少异氰酸酯与水的副反应,抑制涂膜发泡^[14]。

表 3 双组分聚脲防水材料性能

项目	指标	
	JNJ	JNC
固体含量/%	≥96	≥98
硬度(邵 A)	≥70	≥80
凝胶时间/s	≤45	≤45
表干时间/s	≤120	≤120
黏结强度/MPa	≥2	≥2.5
拉伸性能	拉伸强度/MPa	≥10
	断裂伸长率/%	≥300
撕裂强度/(N·mm ⁻¹)	≥40	≥50

3.2 双组分喷涂聚脲

双组分聚脲的反应机理的典型代表是聚天门冬氨酸酯聚脲(PAE)。PAE由马来酸酯和二元伯胺通过迈克尔加成反应制备生成,其共轭效应和位阻作用能削弱仲胺的反应活性,延长固化时间。聚天门冬氨酸酯聚脲与一些填料或改性剂能快速相容,简单混合后即可使其获得新功能。

4 配方工艺

同种类型的聚脲防水材料有多种产品,不同产品的配方工艺差异较大,因此,对于同类型的聚脲防水材料,选取具有代表性的产品进行配方工艺描述。

4.1 单组分聚脲涂料

单组分聚脲防水材料的代表性产品为唐忠锋等^[17]在2019年发明的芳香族聚脲涂料,其由以下材料组成:芳香族异氰酸酯 20~40份,聚酯多元醇 10~15份,聚醚多元醇 5~10份,聚四氢呋喃多元醚 26~28份,丁二醇 3~5份,酮亚胺 10~15份,有机锡催化剂 0.1~0.5份,溶剂油 5~20份。

具体制备分为4个步骤,依次为:

1)将聚酯多元醇和聚醚多元醇在-0.095 MPa以上、110℃的真空环境下恒温2h。

2)温度降低至90℃,恒温20min后加入芳香族异氰酸酯,将物料温度维持在90~95℃之间并恒温2h,加入一定量丁二醇,物料在90~95℃维持1h。

3)将物料温度降温至80~85℃加入有机锡催化剂,维持物料在该温度下30min以上,加入一定量溶剂油,维持物料在该温度下15min以上,加入封闭剂

酮亚胺,搅拌反应30min,过滤出料即为得到混合产物。将该产物在无氧无水条件下密封放置待用。

4)向该产物加入相应的混合溶剂(无水乙醇:正己烷:丙酮体积比2:2:1),以及消泡剂、分散剂、流平剂(体积比1:2:1)和颜料等,加入适量去离子水调节黏稠度。在水的作用下酮亚胺封闭剂的封闭解除,释放出的端氨基-NH₂迅速与-NCO发生反应,形成单组分芳香族聚脲。

4.2 双组分聚脲涂料

双组分聚脲防水材料的代表性产品为沈春林^[9]在2010年的著作中收录的一种双组分聚脲弹性体防腐涂料,其由以下材料组成:甲组分为100质量份的DPS-70MDI半预聚体;乙组分包括60质量份的端氨基聚氧化丙烯醚,3质量份的R706钛白粉,5质量份的三聚磷酸二氢铝,5质量份的云母玻璃鳞片,6.5质量份的滑石粉,0.5质量份的钛酸酯偶联剂NXZ和20质量份的液态胺扩链剂。

甲组分是一种半预聚体,由异氰酸酯与聚醚多元醇通过缩聚反应生成。为保证制作安全与效率,本配方选用反应活性较好、毒性最轻的MDI半预聚体,将MDI半预聚体投入反应容器,搅拌并在温度升至55℃时加入聚醚二元醇,75℃左右保温反应4h后降温出料,得到MDI半预聚体。

乙组分是由多种物质研磨制得,包括端氨基聚氧化丙烯醚、R706钛白粉、粒径10μm的滑石粉、粒径198μm的云母玻璃鳞片、钛酸酯偶联剂NXZ、粒径30μm的三聚磷酸二氢铝等材料,在研磨机中密封研磨至细度≤50μm,之后再加入液态胺扩链剂混合。云母玻璃鳞片起到分割空间的作用,能使树脂中的细小气泡和裂缝相互分离,大大降低了介质的渗透速率。虽然云母玻璃鳞片能有效抑制涂层的龟裂和剥落,但其与树脂的黏结强度较低,进而降低防腐效果,但加入钛酸酯偶联剂后会形成化学键或氢键增加黏结强度。

5 结语

通过总结聚脲材料的分类、性能与配方工艺等方面的研究进展,对聚脲的性能、防水防腐功效及应用做了重点讨论,得出以下结论:

1)现阶段对聚脲的研究已获得许多成果,但研究手段大不相同,导致国内对聚脲材料的研究不够系统,所以目前对聚脲弹性体研究急需确立一个完整体系。

2)在微观结构方面,国内应大力开展对聚脲分子结构体系的研究,可致力于使用环境、作用时间、黏结强度、凝结时间等方面,对聚脲弹性体进行相应的材料改进或分子替换。

3)还需对专门的喷涂设备的性能(下转第48页)