

文章编号: 1008-9357(2025)02-0108-14

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20241011001

聚脲防水材料的研究进展

沈行¹, 梁智胜², 肖春霞³, 王晓莉³, 王玉峰³

(1. 苏州大学材料与化学化工学部, 江苏苏州 215123; 2. 北新澳泰高分子防水系统(天津)有限公司, 天津 300400; 3. 中建材苏州防水研究院有限公司, 江苏苏州 215008)

摘要: 聚脲是一类由异氰酸酯和胺类化合物快速发生聚合生成的高性能高分子材料。自 20 世纪 90 年代以来, 因其卓越的物理性能和化学稳定性, 聚脲在防水材料领域得到了快速的应用和发展。本文主要介绍了聚脲的化学结构、特点、合成方法、最新研究进展及其在建筑、基础设施等领域的应用实例, 并探讨了其作为防水材料存在的问题和未来发展趋势。预计未来对聚脲的研究主要集中在改进和简化施工技术和设备, 开发新型的聚脲结构和深入研究聚脲的物理、化学性质的调控规律等方面。

关键词: 聚脲; 防水材料; 研究进展; 合成方法; 力学性能

中图分类号: O63

文献标志码: A

Research Progress of Polyurea Waterproof Material

SHEN Hang¹, LIANG Zhisheng², XIAO Chunxia³, WANG Xiaoli³, WANG Yufeng³

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, Jiangsu, China; 2. BNBM OTAi Polymer Waterproof System (Tianjin) Co. Ltd., Tianjin 300400, China; 3. CNBM Suzhou Waterproof Research Institute Co. Ltd., Suzhou 215008, Jiangsu, China)

Abstract: Polyurea is a kind of high-performance polymer material synthesized through the rapid reactions of isocyanates and amine compounds. Since the 1990s, polyurea has been rapidly applied and developed in the field of waterproof materials, due to its excellent physical properties and chemical stability. This review introduces the chemical structure, characteristics, synthesis methods, and recent advancements in polyurea research. Additionally, it highlights various applications in construction and infrastructure, such as bridges, basements, and railway decks. Finally, this review discusses the existing challenges in the use of polyurea as a waterproof material and provides our opinions on the future development trends, including simplification of construction technique and equipment, development of novel polyurea structures and in-depth study of the relationship between polyurea structure and properties.

Key words: polyurea; waterproof material; research progress; synthetic method; mechanical property

聚脲主要由含有脲键(NHCONH)的结构单元组成, 是一种具有高弹性和较强适应性的防水材料, 最初是由美国 Texaco 化学公司在聚氨基酯反应注射成型(RIM)技术的基础上发展起来的。自 20 世纪 90 年代中期在我国开始商业应用以来, 聚脲以其优异的物理性能和化学稳定性在不少领域显示出了巨大的优势, 不仅可以用于建筑防水和基础设施建设, 还能用于军事和航空领域^[1-5]。在建筑领域, 聚脲可用于屋顶、地下室、墙面

收稿日期: 2024-10-11

作者简介: 沈行(1988—), 男, 湖北公安人, 博士, 副教授, 主要研究方向为高分子材料合成。E-mail: shenhang@suda.edu.cn

引用格式: 沈行, 梁智胜, 肖春霞, 王晓莉, 王玉峰. 聚脲防水材料的研究进展 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(2): 108-121.

Citation: SHEN Hang, LIANG Zhisheng, XIAO Chunxia, WANG Xiaoli, WANG Yufeng. Research Progress of Polyurea Waterproof Material [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(2): 108-121.

等部位的防水处理,提供持久的保护。在基础设施建设中,聚脲可作为桥梁、隧道、高速公路等的防水保护层,提高结构的耐久性。

聚脲涂层作为一种高固含量的环保材料,其挥发性有机化合物(VOC)的排放量极低,因此相较于聚氨酯涂层,在环保性能上具有明显优势。这种材料不仅对环境友好,还具有一系列理想的物理和化学特性。聚脲的结构、特点、合成方法、研究进展、存在问题与发展趋势概图如图1所示。首先,聚脲具有卓越的热稳定性以及优异的耐磨性、耐冲击性和一定的阻燃性,这些特性使其在严苛的应用环境中也能保持性能。其次,在化学耐受性方面,聚脲对水、紫外线、盐溶液、油和有机溶剂等抵抗力很强。这些特性使得聚脲涂层即使在户外环境中长期使用,也能维持其耐候性和防护性能。与聚乙烯丙纶复合卷材、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)或无规聚丙烯(APP)改性沥青卷材、三元乙丙防水卷材、聚氨酯等防水材料(防水耐受温度为 $-25\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$)相比,聚脲具有更好的耐高、低温性能和更长的使用寿命。聚脲不仅能够耐受高温,还能在低温下保持柔韧性,加之其抗老化性能优异,所以使用寿命也 longer。另外,聚脲具有较高的拉伸强度、断裂延伸率,并且聚脲与混凝土的黏结强度可达 5 MPa ,是混凝土自身剥离强度(大约 2.5 MPa)的2倍,因此,与传统防水材料相比,其具有更好的抗混凝土开裂性,当混凝土基材出现裂纹时,仅会在裂纹周围导致小范围的混凝土剥离,不会引起涂层的大面积脱落,有效保持了结构的整体强度^[6]。除此之外,聚脲涂层的另一个显著优势在于其快速的固化能力,尤其是双组分聚脲,能在几秒内迅速固化。这种快速固化的特性不仅大幅缩短了施工时间,还为快速施工和紧急修复提供了极大的便利,然而,这种快速固化也带来了一些挑战,例如,它要求施工团队具备高效率 and 精确的操作技巧,并且还需要使用专业的喷涂设备来确保材料能够正确混合和喷涂。

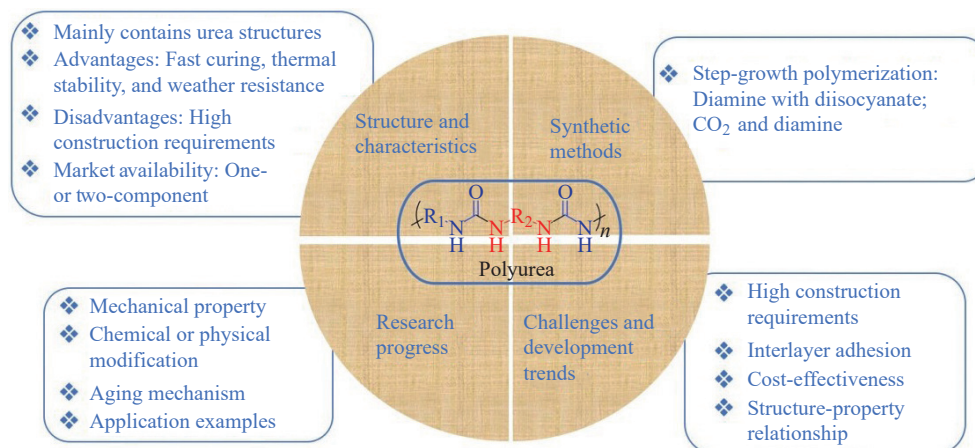


图1 聚脲的结构、特点、合成方法、研究进展、存在问题与发展趋势概图

Fig. 1 Schematic illustration of the structure, characteristics, synthetic methods, research progress, existing problems and development trends of polyurea

市场上使用的聚脲防水涂料可以分为单组分和双组分两种,其中,双组分聚脲是由含有异氰酸酯预聚体的A组分和含有二胺类化合物的B组分组成,使用时将两者按比例混合即可。严格意义上的聚脲应该是双组分的,而单组分的聚脲只有一种组分,本质上与聚氨酯相同,市面上也称半聚脲,其含有潜固化剂,遇到空气中的水分时,潜固化剂会发生分解,使氨基暴露出来,进而与异氰酸酯预聚体反应固化^[7]。目前市场上的潜固化剂主要分为酮(醛)亚胺和噁唑烷两类,它们与水反应的活性比异氰酸酯高,因此,可以避免异氰酸酯与水反应产生 CO_2 气泡的问题。其中,亚胺与水反应生成具有活性氨基的胺类化合物,噁唑烷反应生成含有氨基和羟基的 β -醇胺。与双组分聚脲相比,单组分聚脲有许多优势,例如固化时间更长,可以手工涂布,也可机械喷涂,而双组分聚脲由于固化反应极快,即使通过改性可以减缓固化反应速率,但是最慢也在几分钟之内就能固化完全,所以需要专门的机械喷涂设备。因为单组分聚脲固化时间长,所以其对基层浸润时间长,具有比双组分聚脲更优异的黏结性能。除此之外,单组分聚脲的涂刷可以采用分层施工,从而能够保证涂层厚度的均一性,而双组分聚脲往往是一次喷涂成型,对施工人员和喷涂设备要求极高,均匀性不易控制,容易出现局部厚度不均一的情况。

1 聚脲的合成方法

如图 2 所示,合成聚脲最常见的方法是二胺与二异氰酸酯发生逐步聚合^[3]。二异氰酸酯化合物可以是 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、萘二异氰酸酯(NDI)或对苯二异氰酸酯(pPDI)等芳香族的异氰酸酯单体,也可以是 1,6-己二异氰酸酯(HDI)或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)等脂肪族的异氰酸酯单体。聚合所使用的二胺通常为高分子量的胺或端位含有氨基的聚醚等预聚物,此外,小分子的二胺可被用作扩链剂,例如二乙烯三胺(DETA)或三乙烯四胺(TETA)通常被用作脂肪族聚脲的扩链剂,而二乙基甲苯二胺(DETDA)、二甲基硫代甲苯二胺(DMTDA)或 *N,N'*-二(仲丁基)-氨基联苯甲烷(DBMDA)则用作芳香族聚脲的扩链剂。

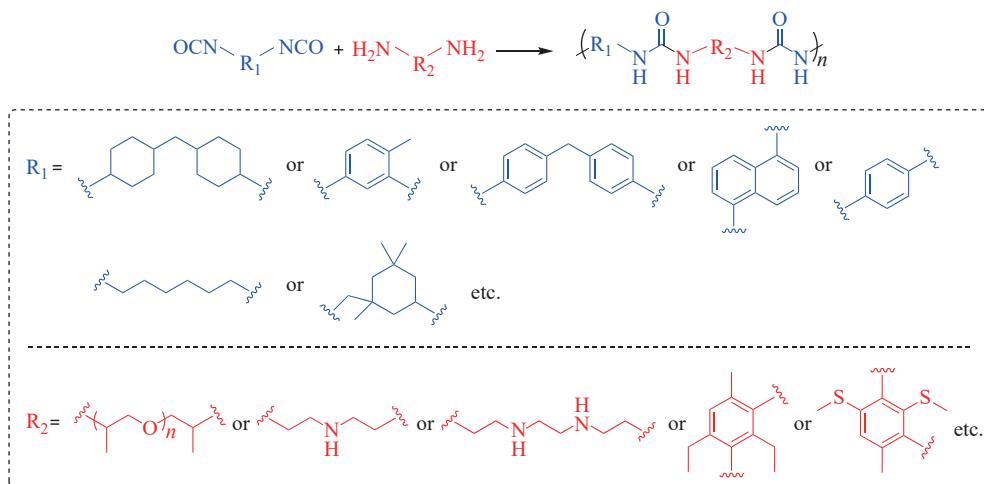


图 2 聚脲的合成

Fig. 2 Synthesis of polyurea

氨基与异氰酸酯的反应活性很高,因此制备双组分聚脲的聚合通常不需要催化剂,并且聚合速率很快。相对而言,脂肪族的二胺比芳香族的二胺与异氰酸酯反应更快,并且制成的聚脲对紫外线更稳定,但价格更高,限制了其广泛使用。正因为胺与异氰酸酯反应的速率高于水与异氰酸酯反应的速率,所以聚脲的固化受到水分的影响较小,加上其固化时间很短,相比于聚氨酯类防水材料具有明显优势。不仅如此,聚脲在固化过程中会形成大量的氢键,增加了硬段的数量,从而赋予聚脲优异的力学性能,其拉伸强度最高可以达到 56 MPa,伸长率最高能够达到 1000%。

由于异氰酸酯对水敏感,容易失活,不仅本身具有毒性,而且在制备的过程中通常要使用剧毒的光气,因此,一些课题组开发了不需要异氰酸酯来合成聚脲的方法。例如,Zhao 团队^[8,9]利用 CO_2 作为羰基源,在无需催化剂、溶剂或添加剂的情况下,使其与二胺在 180 °C 反应 4~6 h 即可生成相应的聚脲(图 3),其中 CO_2 的压力仅需 12 MPa。他们使用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和密度泛函理论(DFT)计算确认了在脲基团之间形成了强的双齿氢键,并且通过 X 射线衍射(XRD)验证了聚脲具有高度的结晶性和氢键充当物理交联点形成的物理交联结构。此外,Mu 和 Song 团队^[10]报道了氮杂环丙烷的甲酰胺衍生物能够与二官能度的伯胺在室温下发生开环聚合,几个小时内即可得到聚脲。与喷涂(即溶剂蒸发)、热压或铸造相比,该方法使聚脲的制备条件更为方便。对得到的聚脲薄膜进行物理化学性质研究表明,其展现出稳定的化学性质、良好的热力学稳定性和优良的拉伸性能(断裂伸长率为 144%,拉伸强度为 56.4 MPa)。

2 聚脲的力学性能

聚脲中丰富的分子间氢键赋予了其卓越的力学性能,通过脲基团之间的氢键作用,聚合物具有结晶度较高的硬段,与长碳链组成的软段形成相分离。这些氢键的形成是一个动态的过程,在力的作用下可以解离,而在力释放后又能重新形成,所以聚脲具有较好的柔韧性。增加氢键的密度对于改善聚脲的整体性能至关

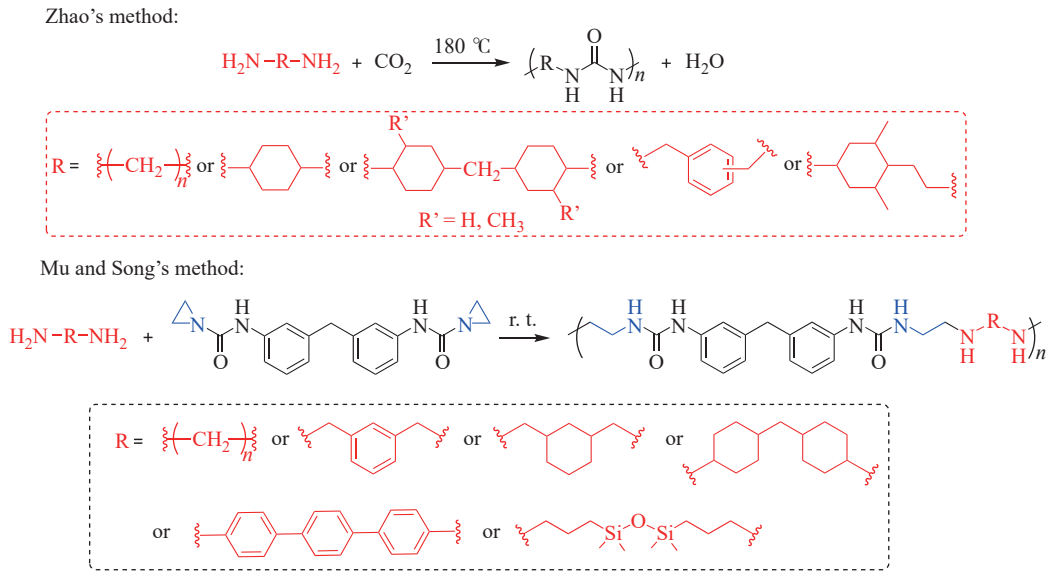


图 3 非异氰酸酯合成聚脲的方法^[8-10]

Fig. 3 Synthesis of polyurea without isocyanates^[8-10]

重要, 其中氢键作为物理交联点, 使聚脲形成了网络结构。Zhou 等^[11] 通过 FT-IR、差示扫描量热法(DSC)和动态机械分析(DMA)方法研究了喷涂聚脲(SPUA)的固化过程(图 4)。结果表明, 伯胺会与异氰酸酯反应, 在相界面形成了不稳定的硬段, 随后剩余的异氰酸酯继续与扩链剂中的仲胺反应数小时, 导致 SPUA 中硬段的分子量增加。此外, 在固化过程中, 由一个羰基和附近 NH 形成的“无序”氢键会重构为“有序”键, 这有助于增加硬段的含量, 最终显著提高 SPUA 体系的力学性能。

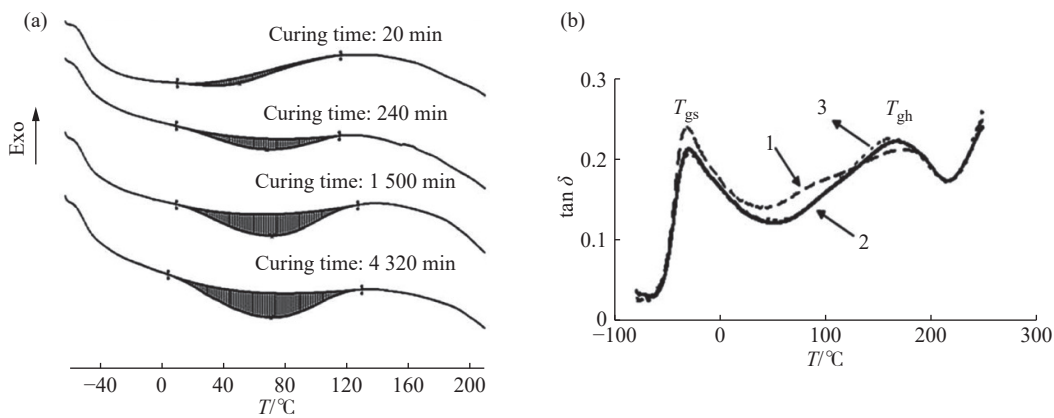


图 4 SPUA 在不同固化时间下的 DSC 曲线; (b) SPUA 在不同固化时间下的 DMA 曲线, 其中曲线 1, 2, 3 的固化时间分别为 220 min, 1520 min, 8 d^[11]

Fig. 4 (a) DSC curves of SPUA under different curing time; (b) DMA curves of SPUA under different curing time, in which the curing time of curve 1, 2, 3 is 220 min, 1520 min and 8 d, respectively^[11]

Zhao 团队^[12] 还通过 XRD 表征了聚脲的聚集态结构, 发现其为半晶态, 这主要是由于脲基团通过强的双齿氢键形成了晶体区域, 而碳链部分则形成非晶区域, 并且随着链长增加, 非晶区域也会相应增加, 从而导致结晶度下降(图 5)。他们通过小角 X 射线散射(SAXS)也证明了聚脲存在微观相分离结构, 硬段由结晶的脲基团组成, 随机分散在连续的软段中, 形成孤立的微小区域, 其中长周期(L)和片晶厚度(d)随着碳链链长的增加而增加。这种微观相分离形态为商业应用带来了许多有用的属性, 有望通过调整软段和硬段的组成和含量, 改变热性能、流变性能、加工性能或力学性能等。

不仅软段碳链的长度可以调节聚脲内氢键的密度, 从而改变聚脲的模量和弹性, 调节异氰酸酯的含量也能显著影响聚脲的储能模量(E')和损耗模量(E'')。Holzworth 等^[13] 运用 DMA 和调制差示扫描量热法(MDSC)对不同异氰酸酯含量的聚脲性能进行了表征分析(图 6), 随着异氰酸酯含量的增加, 聚脲的储能模量和损耗

模量都明显增大,但其玻璃化转变温度却保持相对稳定。这说明调整化学计量比能够为聚脲提供比较广泛的力学性能范围。

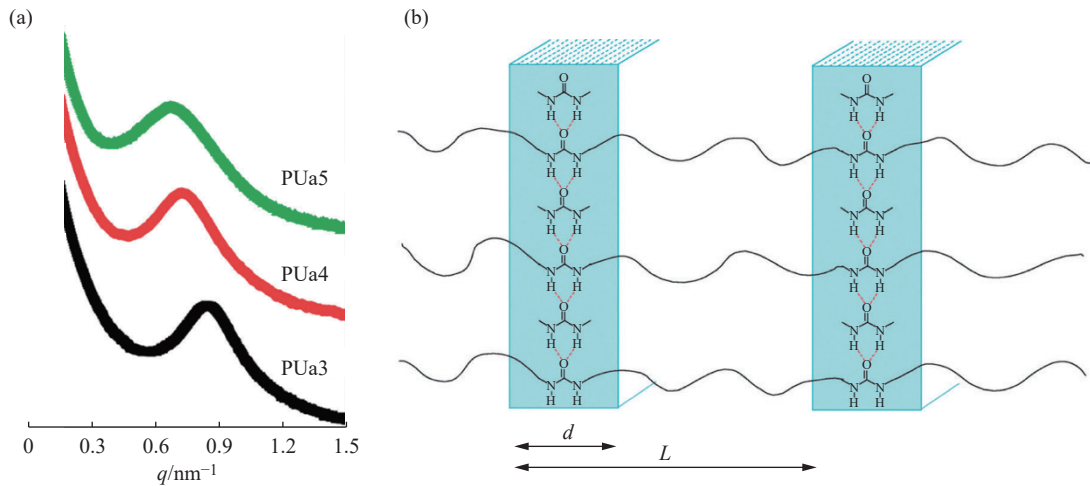


图 5 (a)聚脲的小角 X 射线散射(PUa3 至 PUa5 的碳链长度不断增大);(b)聚脲聚集态结构的示意图^[12]

Fig. 5 (a) Small angle X-ray scattering of polyurea (carbon chain length is increasing from PUa3 to PUa5); (b) Schematic diagram of the aggregate structure of polyurea^[12]

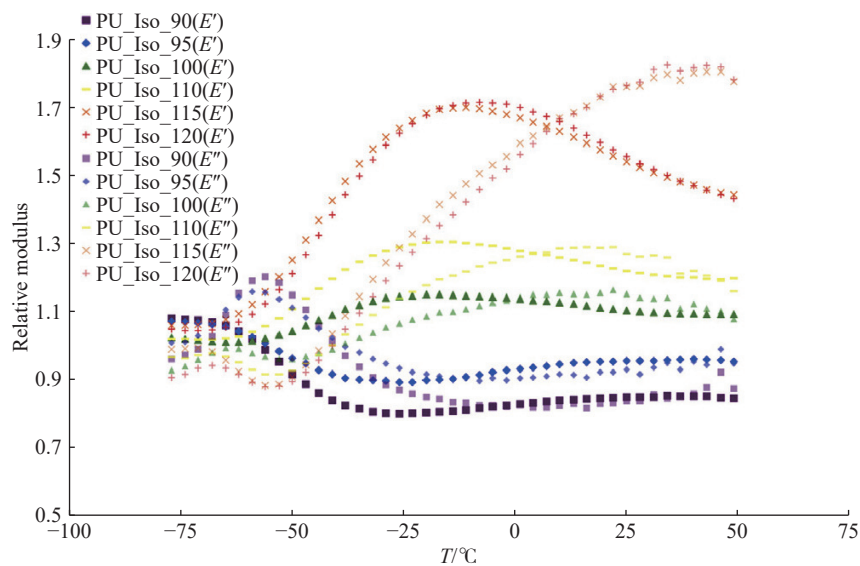


图 6 不同异氰酸酯含量的聚脲在 20 Hz 频率下的相对储能模量和相对损耗模量随温度变化的曲线^[13]

Fig. 6 Temperature dependence of relative storage modulus and relative loss modulus for polyurea stoichiometric variations at 20 Hz^[13]

聚脲因其可调节的硬段和软段结构而展现出不同的力学性能,研究其在不同应变速率下的物理性能变化,有助于分析其在不同承压环境中的使用寿命。Boyce 课题组^[14]通过实验观察到,聚脲的应力-应变行为对应变速率十分敏感,并且表现出与聚氨酯不一样的特征(图 7,其中两条曲线的数据来自文献^[15])。其中,聚脲在低应变速率下表现出柔软的橡胶态特征,而在高应变速率下表现出较硬的皮革态特征。聚氨酯则从低应变速率的橡胶态行为转变为高应变速率下的玻璃态行为。此外,Yin 课题组^[16]研究了聚脲在拉伸状态下的厚度变化,以及在高水压作用下抗破裂性能的变化。如图 8 所示,在单向拉伸的情况下,随着伸长率的增加,聚脲涂层的厚度逐渐减小,并且在低伸长率的时候,减小的速率更快。此外,通过实验数据和软件拟合可以确定在高水压作用下,自由段中心的垂直位移(U_{\max})与自由段宽度(d)和涂层厚度(h)之间存在一定的关系。在涂层厚度一定的情况下,自由段中心的垂直位移与其宽度呈现线性递增的关系,而当自由段宽度恒定时,随着涂层厚度的增加,自由段中心的垂直位移则会相应减小。

伯胺与异氰酸酯的反应速率非常快,会给施工带来一定的困难,而天门冬氨酸酯(ASPE)与异氰酸酯的

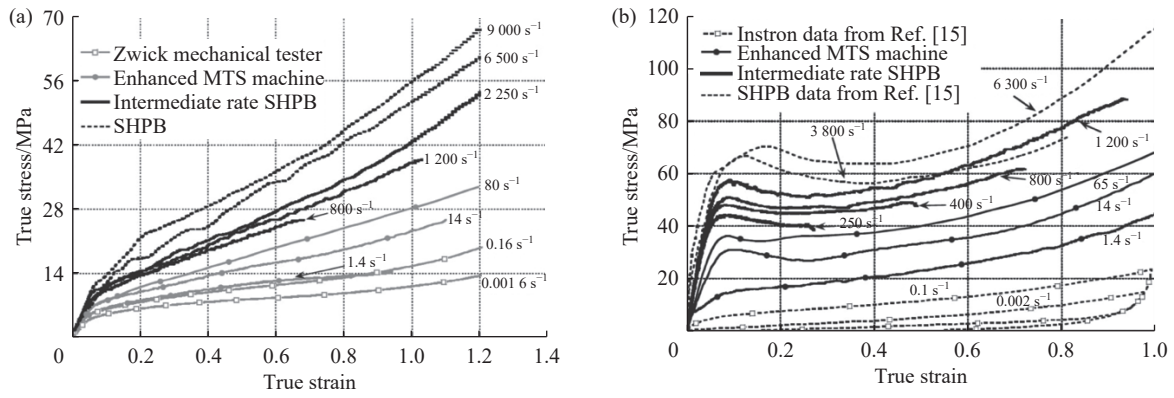


图 7 (a)聚脲与(b)聚氨酯在不同应变速率下的应力-应变曲线^[14]

Fig. 7 Stress-strain curves of (a) polyurea and (b) polyurethane at different strain rates^[14]

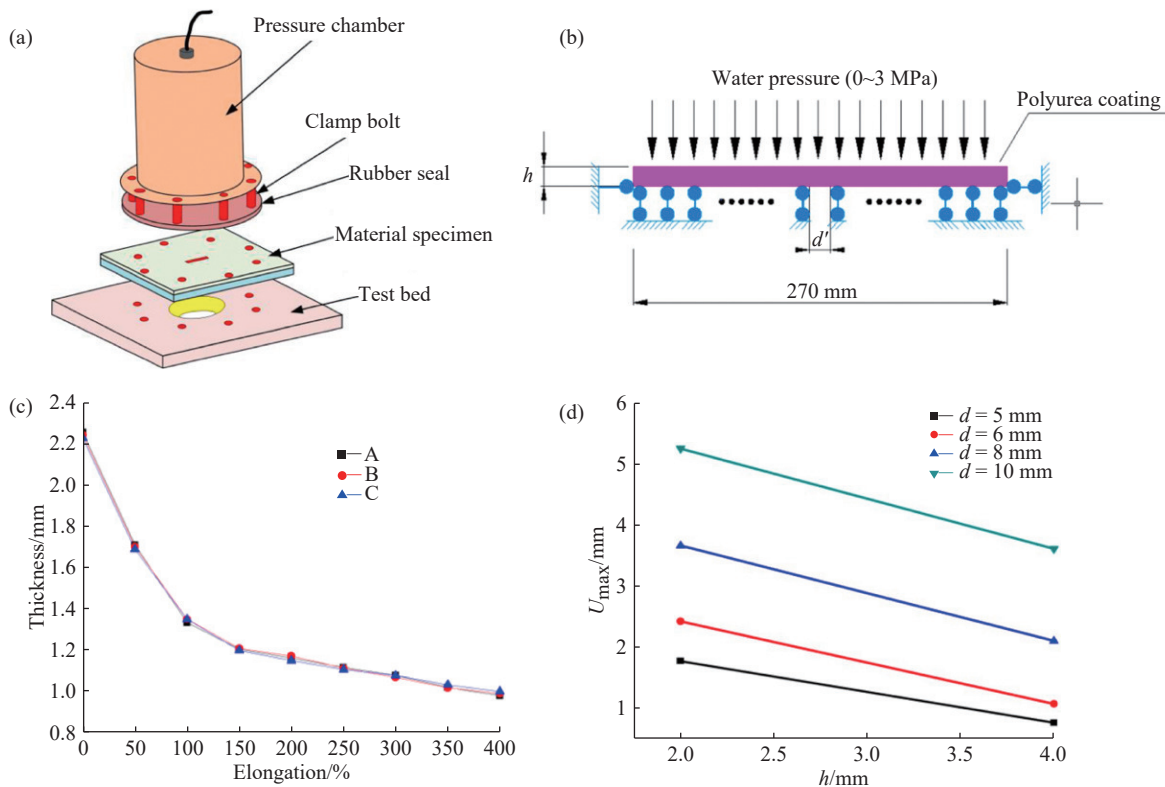


图 8 (a)聚脲涂层的测试装置示意图;(b)聚脲在高水压下发生形变的简化示意图,其中粉色代表聚脲涂层,蓝色代表涂层限制不变的部分;(c)涂层厚度随伸长率的变化曲线,其中 A、B、C 分别代表涂层的不同位置;(d)自由段中心的垂直位移 (U_{max})与自由段宽度(d')和涂层厚度(h)之间的关系图^[16]

Fig. 8 (a) Schematic illustration of the test device for polyurea coating; (b) Simplified model of high-water-pressure breakdown resistance for polyurea coating, in which the pink represents polyurea coating and the blue represents the constraints; (c) Relationship between coating thickness and elongation, in which A, B, C represent different positions within the coating; (d) Relationship between the vertical displacement of the midpoint of the free section (U_{max}) and the free section width (d') and coating thickness (h)^[16]

反应较慢,因此,其可以替代伯胺,得到表干速率更慢并且性能更加优异的聚天门冬氨酸酯聚脲^[17],然而天门冬氨酸酯的结构对聚脲性能的影响却鲜为人知。Duskova-Smrckova 团队^[18]用了 3 种不同的天冬氨酸酯来研究化学结构对聚脲涂层(固体质量分数 $\geq 60\%$)性质的影响,如图 9(a)所示,其中 2 种是具有柔性骨架的线型脂肪族 ASPEs(ASPE JD-2.5 和 ASPE JD-6),另一种是商业化的环状脂肪族 ASPE(Desmophen[®] NH 1420)。他们将这 3 种天冬氨酸酯与三异氰酸酯(Desmodur[®] eco N 7300)在室温条件下进行交联固化后,通过 FT-IR 和 Raman 共聚焦显微镜分析了整个薄膜中发生的化学变化,发现脲键会逐渐向海因环转变,其中,转变的强度取决于 ASPEs 中聚脲网络链段的流动性。如图 9(b~d)所示,拉伸试验表明天门冬氨酸酯中含有环状脂肪族

的聚脲涂层是玻璃态性质的脆性聚合物网络,具有最高的断裂应力(56.7 MPa)和最低的断裂应变(6%),而具有长链脂肪族的聚脲是橡胶态的聚合物网络,其最终的玻璃化转变温度低于室温,并且在几乎所有溶剂挥发后,网络内的流动性仍然保持,因此,薄膜均匀固化,没有垂直转化梯度。具有短链脂肪族的聚脲表现出复杂的拉伸响应特性,应力-应变曲线中有明显的屈服点,并且屈服点后表现出弹性特征。

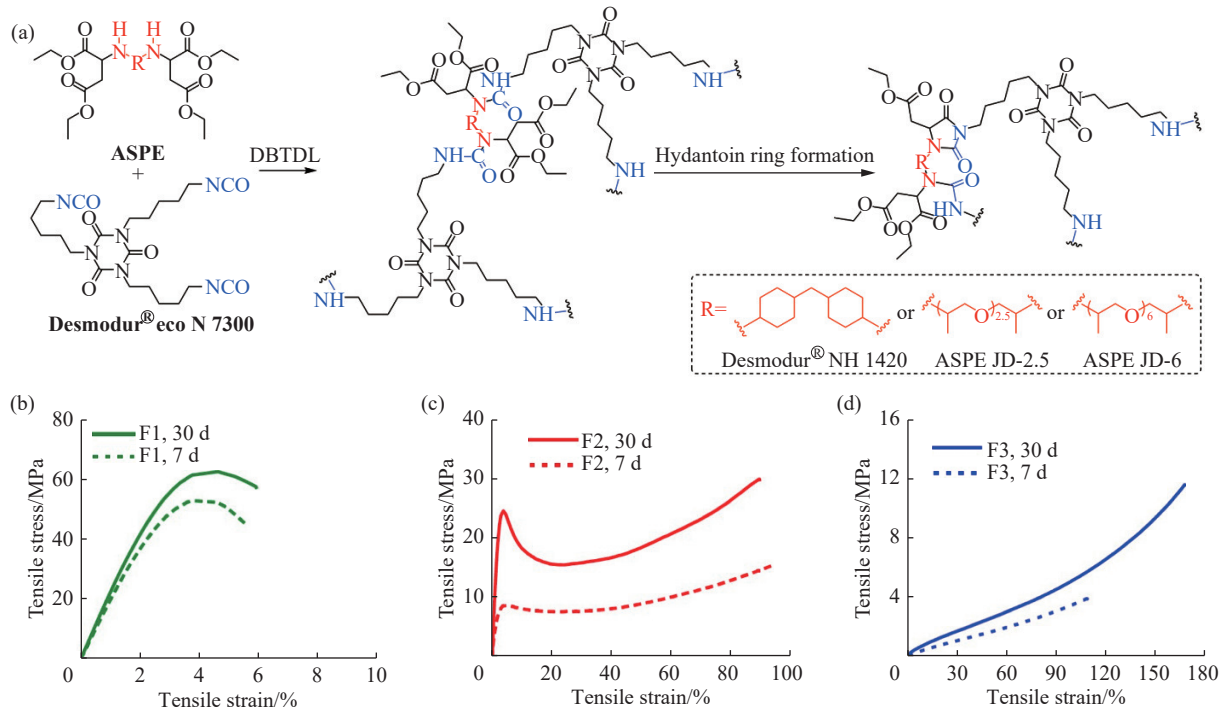


图 9 (a) 聚天门冬氨酸酯聚脲固化以及形成海因环的反应式; 由 (b) 天门冬氨酸酯 Desmodur® NH 1420、(c) 天门冬氨酸酯 ASPE JD-2.5、(d) 天门冬氨酸酯 ASPE JD-6 制得的聚脲的应力-应变曲线^[18]

Fig. 9 (a) Curing reaction of aspartate-based polyurea and formation of hydantoin cycles; Stress-strain curves of the polyurea made from (b) aspartate Desmodur® NH 1420, (c) aspartate ASPE JD-2.5, (d) aspartate ASPE JD-6^[18]

3 聚脲的化学或物理改性

除了对聚脲物理性能的研究,最近也有不少研究人员通过化学或物理的方法对其进行改性,从而拓宽其应用场景。硅化合物可用于建立具有低表面能和低吸水性超疏水表面,所以非常适合沥青涂层和聚脲涂层的改性。如图 10(a)所示, Xiong 和 Tang 团队^[19] 研究了一系列不同硅含量的聚二苯基聚硅氧烷改性的聚脲/聚氨酯(SPU),他们通过引入聚二苯基硅氧烷提高了材料的热稳定性,并且显著增加了水接触角,吸水性降低,同时保持了与纯聚氨酯相当的机械强度。Qian 团队^[20] 也开发了一种聚二甲基硅氧烷改性的聚脲涂层(SMPC)用于改善沥青路面在寒冷潮湿气候中的抗冻性能(图 10(b))。他们分析了 SMPC 的表面干燥时间、接触角和吸水性等性质,结果表明 SMPC 的凝胶时间和表面干燥时间在引入硅基团后得到了延长,并且随着硅含量的增加,涂层的疏水性和耐水性也逐渐增强。另外,由于 SMPC 涂层降低了表面自由能和与水分子间的作用力,所以能够使沥青与冰的结合强度降低了 60% 以上,经过冻融循环测试后,SMPC 仍然可以很好地减少冰黏附。

Wang 等^[21] 报道了聚二甲基硅氧烷(PDMS)改性的聚天门冬氨酸酯聚脲(PPPU)可以满足地下供水管道喷涂修复材料的实际性能要求。他们通过 FT-IR 确认了 PPPU 的成功合成,然后评估了氨基封端的 PDMS(APT-PDMS)和天门冬氨酸酯两种组分比例对 PPPU 涂层干燥时间和拉伸性能的影响。如图 11 所示,增加 APT-PDMS 或天门冬氨酸酯含量可以缩短涂层的表干时间和完全固化时间。随着天门冬氨酸酯与 HDI 三聚体质量比的增加,涂层的干燥时间和拉伸强度都有所降低,并且增加 APT-PDMS 含量会导致 PPPU 的拉

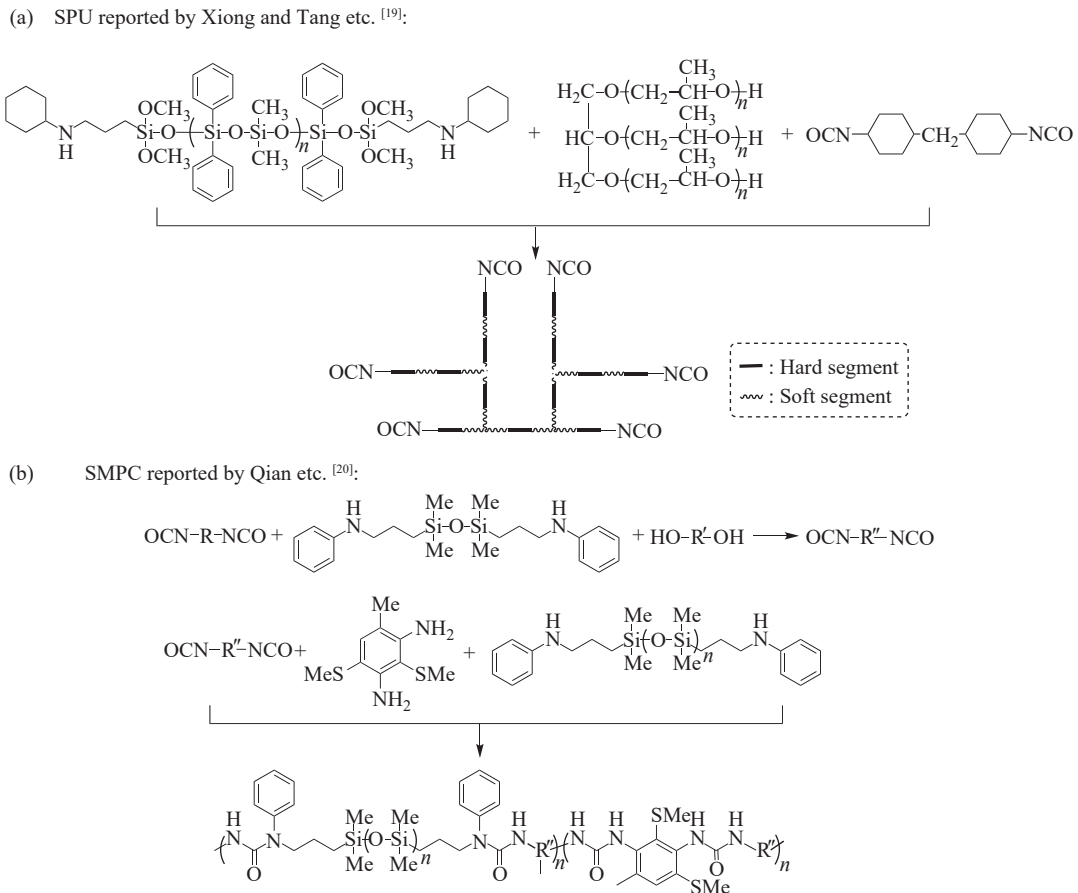


图 10 (a)SPU 与(b)SMPC 的合成
Fig. 10 Synthesis of (a) SPU and (b) SMPC

伸强度降低, 而断裂伸长率先增加后减小。当 APT-PDMS 质量分数为 5% 时, 断裂伸长率达到峰值, 为 24.9%。最后, 他们考察了 PPPU 涂层(天门冬氨酸酯与 HDI 三聚体的质量比($m_{PAE}:m_{HPI}$)为 2:1, APT-PDMS 质量分数为 5%)在干燥和潮湿条件下与水泥砂浆的黏接强度、静态水接触角和耐蚀性等性能, 结果均优于未改性的聚脲涂层。

聚脲虽然对很多材料具有优异的保护性能, 但其对水蒸气的阻隔性能并不理想。Lin 和 Liang 团队[22]通过在聚脲薄膜上涂覆聚偏二氯乙烯(PVDC)乳液, 并且引入聚多巴胺(PDA)层为聚脲与 PVDC 之间提供良好的黏附性, 制备得到的 PUA-PVDC 复合薄膜可以提高聚脲对水蒸气的阻隔性能(图 12)。他们使用扫描电子显微镜(SEM)、FT-IR、水接触角分析和水蒸气透过率(WVTR)测试等方法对薄膜的形貌、化学结构和性能进行了表征。实验结果表明, 随着 PVDC 涂层厚度的增加, WVTR 几乎线性下降。当 PVDC 涂层厚度为 5.2 μm 时, WVTR 为 12.58 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 水蒸气渗透系数(WVP)为 1345.65 $\text{g} \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$, 与纯 PUA 薄膜相比, 分别降低了 74.3% 和 73.9%。

4 聚脲的老化机理

在水输送隧道的衬层中, 伸缩缝容易受到渗漏问题的影响。聚脲作为一种常用于混凝土表面的保护层, 可以喷涂到混凝土内衬表面上, 以密封伸缩缝, 然而这些涂层长期受水流冲蚀、内外水压和温度变化等环境因素影响, 在隧道运行中长期防漏失败的机制仍然不清楚。Peng 等[23]对位于我国河南省的一个水输送隧道项目的聚脲涂层的防渗性能进行了现场调查, 并且设计了一个室内加速老化测试, 来模拟水输送隧道项目的实际运行条件(包括温度、动态水流和压力)。如图 13 所示, 根据聚脲涂层与混凝土衬层的脱黏位置, 该测试识别出了 3 种不同的失效模式: (A) 混凝土与环氧树脂底漆之间的黏结失效, (B) 环氧树脂与聚氨酯底漆之

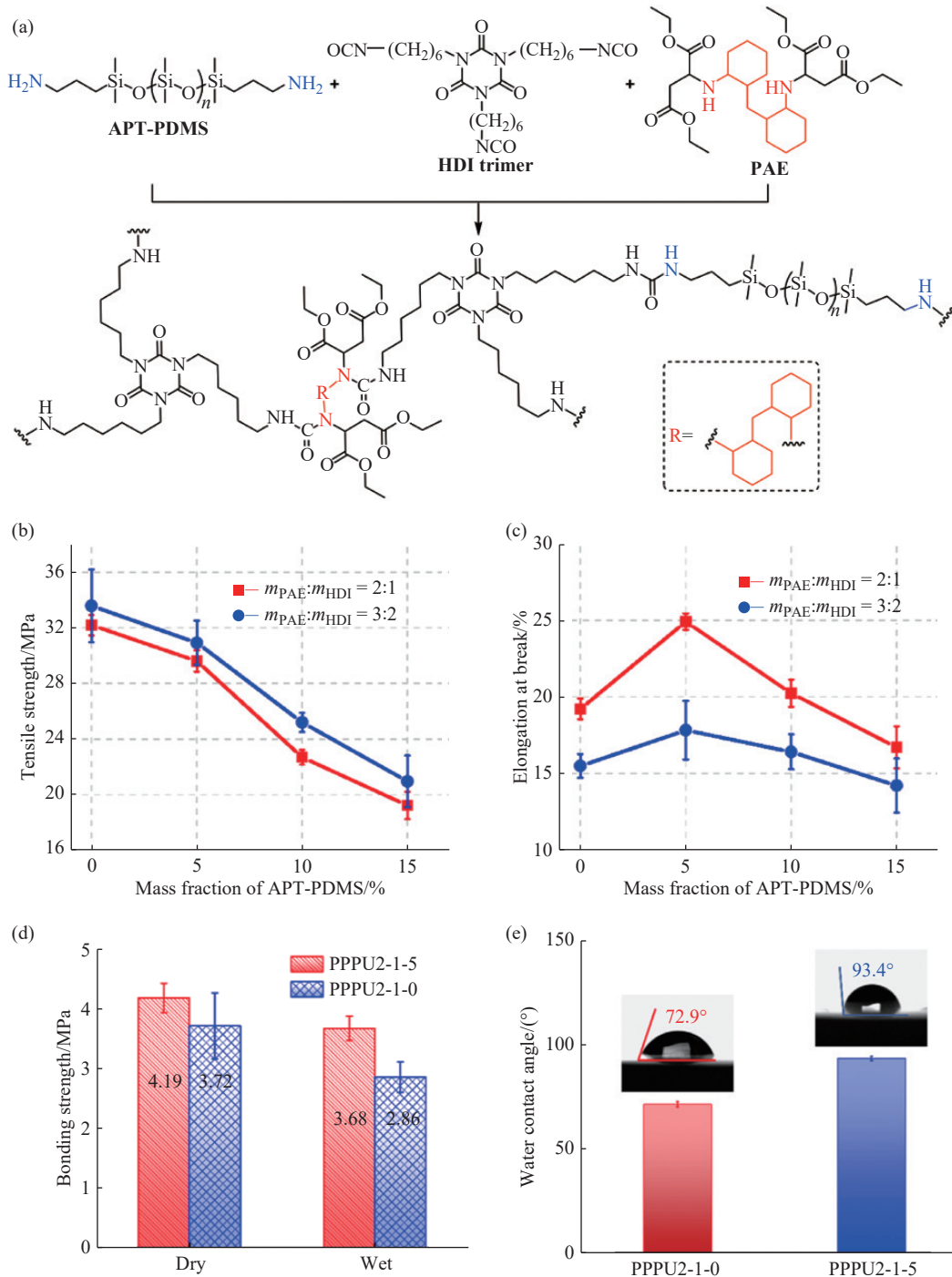


图 11 (a) APT-PDMS 改性的 PPPU 的合成; (b) 不同 APT-PDMS 含量对 PPPU 拉伸强度的影响; (c) 不同 APT-PDMS 含量对 PPPU 断裂伸长率的影响; (d) 不同 APT-PDMS 含量的 PPPU 与水泥砂浆在干燥条件下的黏接强度, 其中 PPPU2-1-5 中 APT-PDMS 的质量分数为 5%, 而 PPPU2-1-0 不含 APT-PDMS; (e) 不同 APT-PDMS 含量的 PPPU 的水接触角^[21]

Fig. 11 (a) Synthesis of APT-PDMS-modified PPPU; (b) Tensile strength of PPPU with different contents of APT-PDMS; (c) Elongation at break of PPPU with different contents of APT-PDMS; (d) Bonding strength of the bonding interface between PPPU and cement mortar under dry and humid conditions, in which PPPU2-1-5 has 5% (mass fraction) of APT-PDMS and PPPU2-1-0 doesn't have APT-PDMS; (e) Static water contact angles of the PPPU coating with different contents of APT-PDMS^[21]

间的界面失效, 以及 (C) 聚脲与聚氨酯底漆之间的界面失效。水热老化测试表明: 在恒定温度下, 聚脲与混凝土基材之间的黏结强度随着老化时间的延长而逐渐降低。此外, 模拟隧道环境的老化测试显示, 在较短的老化时间内, 主要发生 A 类失效。然而, 随着老化时间的延长, 失效模式转变为 B 类和 C 类失效, 特征为混凝土表面上残留的环氧树脂和聚氨酯底漆的脱黏。该研究建立的模型能够预测聚脲涂层在隧道中的使用寿命,

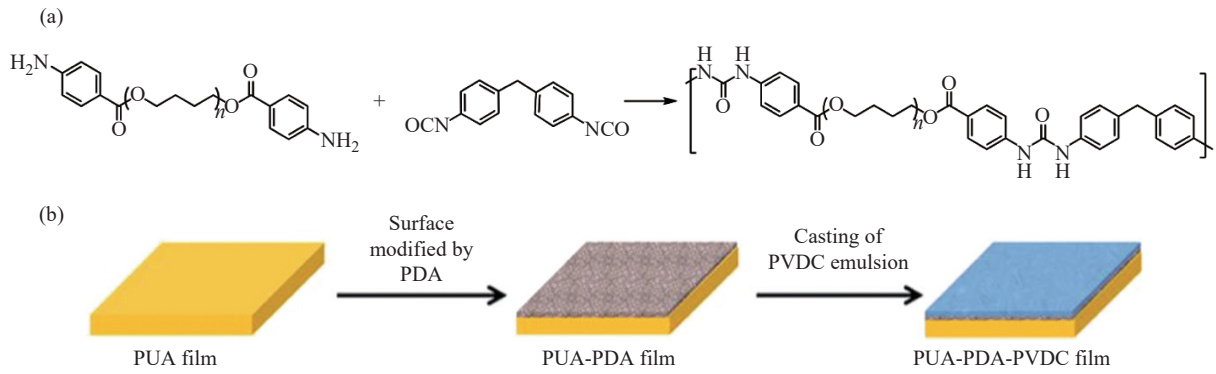


图 12 (a)聚脲薄膜的制备;(b)由 PVDC、PDA 和聚脲制备复合防水薄膜^[22]

Fig. 12 (a) Preparation of polyurea film; (b) Preparation of composite waterproof film from PVDC, PDA and polyurea^[22]

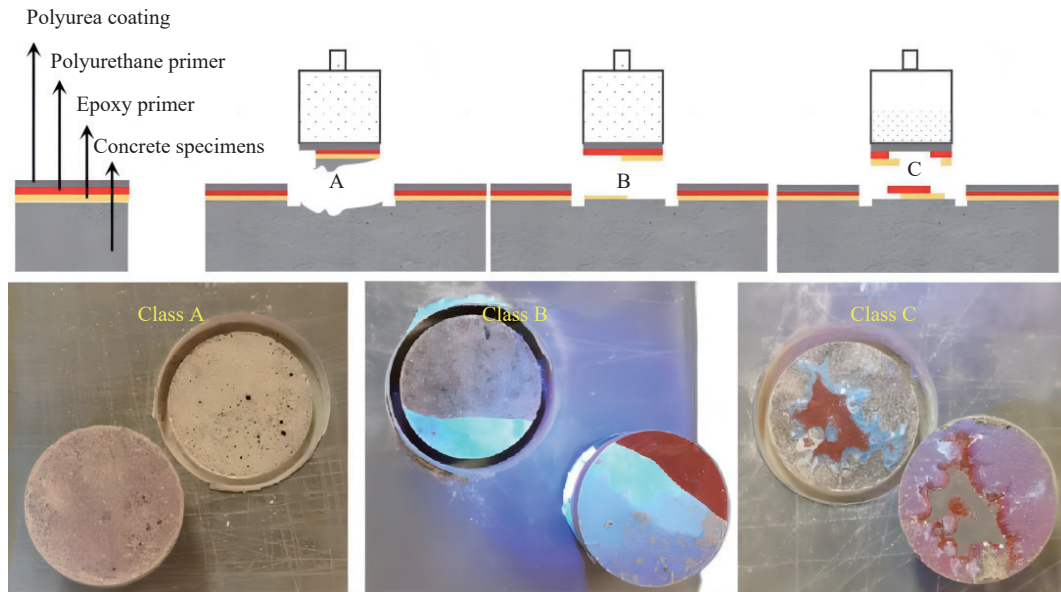


图 13 水输送隧道项目中聚脲防水涂层的 3 种老化失效模式示意图^[23]

Fig. 13 Schematic illustration of polyurea coating with three bond failure types in water conveyance tunnels^[23]

以及聚脲-混凝土黏结强度的老化趋势, 预测结果与现场调查和测试结果良好吻合。

5 聚脲的应用实例

因为聚脲具有优异的柔韧性、出色的拉伸性能、良好的耐腐蚀性、无毒性和环境友好性, 所以被广泛应用于各种建筑的防水涂层当中。例如, 于 2003 年完工的美国加利福尼亚 San Raphael 大桥中混凝土的防水就是使用聚脲, 该桥 $5 \times 10^4 \text{ m}^2$ 的混凝土在一天中的大部分时间都浸泡在海水中, 低潮期只有几个小时, 在这个短暂的时间窗口内必须完成表面处理和防水材料的涂刷, 并且由于海水的腐蚀效应, 要求防水材料固化快和耐腐蚀性能优异, 所以特别适合聚脲的应用^[24]。此外, 以色列 Palmachim 海水淡化厂也是成功使用聚脲的例子, 工厂每年能够提供约 15 亿加仑(1 加仑=3.79 L)的饮用水, 其吸入海水的管道、返回高盐分浓缩海水的管道以及泵所在的巨大空间都位于地下 12 m 处, 靠近地中海, 尽管这些空间承受着巨大的静水压力, 但是聚脲涂层在混凝土上表现出了优秀的防水能力^[24]。

在众多现有的防水技术中, 大多数是为新建的混凝土或钢结构铁路桥面量身定制的, 针对现有铁路桥面翻新的防水解决方案却相对稀缺。翻新工程面临的挑战是多方面的: 不仅需要迅速完成施工, 最大程度减少对交通的影响, 而且防水层还必须在多变的气候条件下保持性能, 并能够承受包括静态和动态载荷、道碴穿刺以及摩擦等多种压力。20 世纪 90 年代, 意大利铁路基础设施的建设者们开发了一种新的防水系统, 最初

用于拱桥的防水翻新。随着时间的推移,这一系统被证明适用于多种铁路桥面,并逐渐成为意大利铁路桥面维护的标准解决方案之一(表 1)^[25]。该系统与传统的新桥面防水系统的主要区别在于,在铁路结构与防水层之间以及防水层表面,都增加了土工布(geotextile)层,以提供额外的保护。聚脲因其卓越的性能,成为这一系统的理想防水材料选择。聚脲在密度、拉伸强度、断裂伸长率、邵氏 A 硬度、防水性测试以及耐久性等方面均符合意大利的严格标准。此外,意大利 Mapei 公司进一步将这种技术应用于铁路翻新领域,推出了 Purtop 1000。这是一种双组分、无溶剂的纯聚脲膜,采用高压双组分泵进行喷涂,能够在现场迅速形成坚固的防水涂层。该技术不仅在经济性和实用性方面展现了显著优势,还证明了即使在材料厚度降低的情况下,也能保持卓越的防水性能。

表 1 用于新铁路桥面和实现修补功能的不同防水材料的组成^[25]
Table 1 Different waterproof materials for new railway deck and the renovation^[25]

Application	Thickness/mm	Waterproof materials (bottom-up)
New railway deck	≥ 4	1. Concrete/metal structure
		2. Primer
		3. Waterproofing membrane
		4. Asphalt-based protection layer
Renovation	≥ 5	1. Existing structure
		2. Geotextile mechanically fixed to the structure
		3. Waterproofing membrane
		4. Protective geotextile

除此之外,聚脲弹性体在特定领域应用中展现出其独特价值:为基于硝酸纤维素的可燃药筒(NC-3C)提供防水保护。由于 NC-3C 的多孔毛毡结构导致其极易吸湿,这不仅会引起燃烧不均匀,还会缩短其保存期限,因此增强其防水性能显得尤为关键。Zhang 等^[26]开发了一种新型的自修复有机硅聚脲(SPU)弹性体,用作 NC-3C 的防水涂料(图 14)。这种涂料是由氨基封端的聚二甲基硅氧烷(BAP-PDMS)、HDI 和 IPDI 共聚而成,当材料表面出现裂纹时,在室温下仅需 12 h 就能实现 99.06% 的自修复效率,并达到 1010.88% 的断裂伸长率。值得一提的是,即便在环境温度极端变化,上升至 50 °C 或下降至 -18 °C,该材料依然能够自我修复损伤。此外,涂覆了 SPU 的 NC-3C 在受到划痕后能够迅速自我修复微小裂纹,并且在经过 24 h 的浸泡后,其吸水率极低(小于 0.20%),表现出卓越的防水性能。

6 存在的问题与发展趋势

聚脲具有快速固化、高强度、耐磨损、耐化学腐蚀、耐紫外线和耐高温性能好等特点,因此,在刚开始引进国内的时候出现了井喷式的应用增长,但在后期使用的过程中出现了不少失败的案例,一度将整个行业带入低谷,最主要原因是聚脲快速固化带来层间附着力不良的问题,该问题大多数时候可以追溯到基面处理、底涂施工、聚脲混合或喷涂设备的不规范操作,因此,业内人士提出了“一分聚脲,九分施工”的口号。国外的一些研究工作也证明了这点,例如,2002 年, Maj 等^[27]综合分析了聚脲涂层在混凝土结构的储水池表面上失效的原因,他们观察到施工错误、混凝土的毛细作用、水蒸气迁移、生物腐蚀、化学腐蚀、扩散和渗透等因素都能使防水涂层失效,但归根到底还是源于施工人员对涂层本身以及其应用基材的了解不足,以及没有遵循严格的应用程序。

要想增强聚脲的防水效果,就需要合理设计、考察和测试底涂施工情况,及时根据具体情况进行调整,另外,聚脲喷涂是施工的核心步骤,也需要使用专业设备和专业人员操作才能保证聚脲与基面的良好黏附,以及长期保持良好的防水效果。首先,施工人员需拥有足够知识和经验选择合适的聚脲类型,并进行充分的基材准备和仔细的施工。对于要涂上聚脲的基材,必须平整、耐用、干燥、略微粗糙且足够坚固,同时不得有水泥浆层、松散和脆性颗粒以及抗黏附物质,如油脂、润滑剂、油漆涂层残留物等,并且为了改善聚脲对基材的附着力和达到良好的密封效果,应使用合适的黏合剂或底漆。涂层应无微孔、无孔洞,注重细节,例如聚脲密封的接缝。另外,对于存在水压较大和具有溶解盐的应用场景,聚脲涂层的厚度需要根据所在结构的水压和

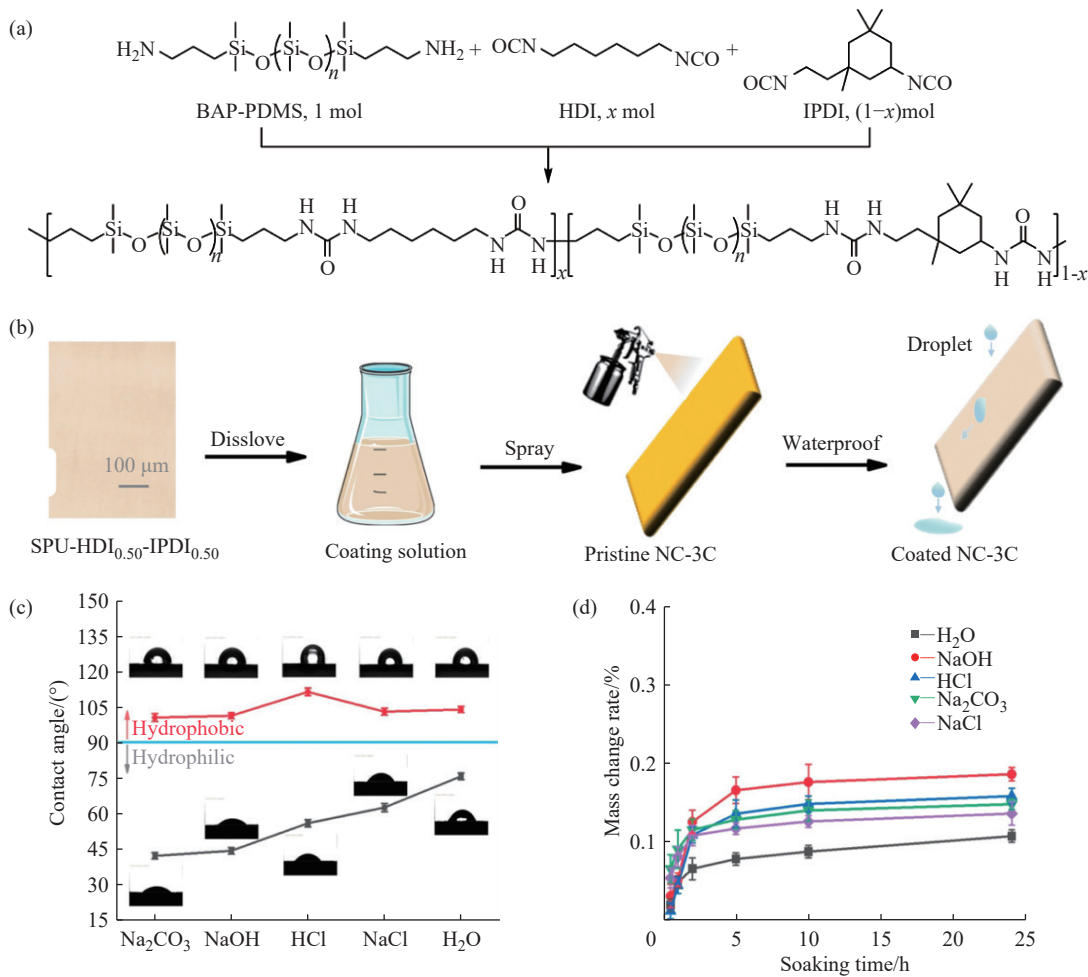


图 14 (a)SPU 弹性体的制备;(b)聚脲喷涂到 NC-3C 上的过程示意图;(c)不同溶液在没有聚脲涂层和具有聚脲涂层 NC-3C 上的接触角;(d)具有聚脲涂层的 NC-3C 在不同溶液中的吸水率^[26]

Fig. 14 (a) Synthesis of SPU; (b) Schematic illustration of the spraying process for the preparation of the coated NC-3C; (c) Contact angles of different solutions on the pristine and coated NC-3C; (d) Water absorption rates of the SPU-coated NC-3C in different solutions^[26]

溶解盐的浓度程度进行选择。由于渗透和扩散现象在几周后才会显现其效果,因此,有必要定期检查涂层的工作状况。

正如前文所述,翻新铁路和桥梁的防水系统时,可以巧妙地利用土工布作为防水层的保护层,同时充当与基材之间的连接层。这种通过机械方式固定的土工布,能有效规避基材结构可能引发的诸多问题,如表面不平整或潮湿等。它简化了基材的准备工作,缩短了施工时间。加之聚脲材料的快速固化特性,这一方案能够显著降低维修工程的时间和成本,实现快速且持久的防水效果。

为了克服聚脲快速固化所带来的层间附着力问题,除了在施工技术和设备上改进外,研究者们也开始从聚脲的化学结构入手,探索新的解决方案,寻求固化效率与施工窗口之间的平衡。近年来,天门冬氨酸酯被用于替代传统双组分聚脲中的二元伯胺,以延长固化时间^[17]。天门冬氨酸酯作为一种仲胺,与异氰酸酯的反应速率较伯胺慢,加之其氨基旁的大位阻基团能进一步降低反应速率,从而延长聚脲的固化时间,这一改进有助于降低施工难度,并提高施工过程的稳定性。尽管聚天门冬氨酸酯聚脲展现了良好的耐候性,但在极端环境条件下的性能表现仍需进一步研究和改进。此外,不同种类的天门冬氨酸酯以及不同结构的异氰酸酯对相应天门冬氨酸酯聚脲性质的影响也是研究领域中较少涉及的方面。总体来说,通过调整二胺和二异氰酸酯的结构来改善聚脲的化学和物理性质,以满足不同应用场景的需求,是聚脲防水领域中一个值得深入研究的方向。聚脲具有从高分子链到微相分离的复杂多尺度结构,这种复杂性给研究聚脲的构效关系研究带来了挑战。结构组成的差异不仅直接影响聚脲的微相分离结构,还会对聚脲的各种理化性质,包括拉伸强度、断裂伸长率、表干时间、抗老化能力等产生影响。

芳香族聚脲在长期户外应用中,容易受到紫外线的影响,导致其泛黄和褪色,这种现象在一定程度上限制了芳香族聚脲的应用在对颜色稳定性有较高要求的户外场合。相比之下,脂肪族聚脲在抗老化能力上表现出更大的优势,其化学结构不含双键,对紫外线的抵抗能力更强,因此在户外环境下,尤其是在长时间的阳光直射下,脂肪族聚脲能够更好地保持其原有的颜色和物理性能,不易发生变色或褪色。这一特性使得脂肪族聚脲非常适合用于对颜色保真度要求较高的室外场景,如彩色屋顶、露天看台、游乐设施等。然而,聚脲的价格较传统的防水材料更高,特别是脂肪族聚脲的高成本成为了其广泛应用的一个障碍,所以开发更具成本效益的耐老化聚脲防水材料,对于扩大其在市场上的应用范围具有重要的意义。

7 总 结

聚脲作为一种高性能的防水材料,因其卓越的物理性能和化学稳定性,在建筑、基础设施、军事和航空等多个领域得到了广泛应用。它具有很高的固体含量,挥发性有机化合物排放极低,环保优势明显。此外,聚脲涂层不仅具备优异的热稳定性、耐磨性、耐冲击性,还对水、紫外线、盐溶液、油和有机溶剂等化学物质具有很好的抵抗力,即使在户外长期使用,也能维持其耐候性和防护性能。聚脲的合成方法多样,其中最常见的是二胺与二异氰酸酯的逐步聚合。它优异的力学性能得益于通过脲基团之间的氢键作用,组成具有结晶度较高的硬段,与长碳链组成的软段形成相分离。近年来,研究人员通过化学或物理方法对聚脲进行改性,以拓宽其应用场景,例如通过引入硅化合物提高其超疏水性和抗冻性能。

尽管聚脲防水材料在实际应用中展现出了诸多优势,但在施工过程中也面临着层间附着力不良以及成本较高等问题。为了提高聚脲的防水效果,需要合理设计、精心施工,并采用专业的设备和技术人员。此外,天门冬氨酸酯作为一种传统二胺的替代材料,可以延长聚脲的固化时间,降低施工难度,但对其性能影响的研究尚需深入。对于天门冬氨酸酯聚脲,如何调控各种聚脲的理化性质,以满足不同场景的使用需求也是有待深入研究的方向。

针对聚脲防水材料中存在的问题,预计未来的研究和发展将集中在以下三个方面:一是改进和简化施工技术和设备,提高施工效率和涂层质量;二是开发新型结构的聚脲,在延长固化时间,增强涂层与基材结合力,降低施工难度的同时,也具有较高的成本效益;三是深入研究聚脲的物理、化学性质的调控规律,延长其使用寿命,并且可以根据使用场景来调配合适的配方。随着科技的不断进步和市场需求的日益增长,聚脲防水材料必将迎来更广阔的发展前景。

参考文献:

- [1] SANTANA J S, CARDOSO E S, TRIBONI E R, POLITI M J. Polyureas versatile polymers for new academic and technological applications [J]. *Polymers*, 2021, 13: 4393.
- [2] ZHANG R, HUANG W, LYU P, YAN S, WANG X, JU J. Polyurea for blast and impact protection: A review [J]. *Polymers*, 2022, 14: 2670.
- [3] SHOJAEI B, NAJAFI M, YAZDANBAKHSHE A, ABTAHI M, ZHANG C. A review on the applications of polyurea in the construction industry [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32: 2797-2812.
- [4] 郭国吉, 陈彩英, 王向明, 王维, 孟庆实. 聚脲弹性体防护材料的研究进展 [J]. *中国表面工程*, 2021, 34(6): 1-20.
GUO G J, CHEN C Y, WANG X M, WANG W, MENG Q S. Research progress of polyurea elastomer protective materials [J]. *China Surface Engineering*, 2021, 34(6): 1-20.
- [5] MADELATPARVAR M, HOSSEINI M S, ZHANG C. Polyurea micro-/nano-capsule applications in construction industry: A review [J]. *Nanotechnology Reviews*, 2023, 12: 20220516.
- [6] 赵志国, 李丹, 张巧华, 宋峰. 聚脲在防水中的应用及发展前景 [J]. *中国高新科技*, 2022(10): 108-110.
ZHAO Z G, LI D, ZHANG Q H, SONG F. Application and development prospect of polyurea for waterproof [J]. *China High and New Technology*, 2022(10): 108-110.
- [7] 崔洪犁, 汪杰. 单组分聚脲的相关标准及应用 [J]. *现代涂料与涂装*, 2021, 24(2): 9-11.
CUI H L, WANG J. Related standards of one-component polyurea and its application [J]. *Modern Paint & Finishing*, 2021, 24(2): 9-

11.

- [8] SHI R, JIANG S, CHENG H, WU P, ZHANG C, ARAI M, ZHAO F. Synthesis of polyurea thermoplastics through a nonisocyanate route using CO₂ and aliphatic diamines [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8: 18626-18635.
- [9] 石茹慧, 吴佩炫, 姜山, 程海洋, 赵凤玉. 聚脲的绿色合成、性能及应用 [J]. *功能高分子学报*, 2019, 32(5): 593-600.
SHI R H, WU P X, JIANG S, CHENG H Y, ZHAO F Y. Green synthesis, properties and applications of polyurea [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2019, 32(5): 593-600.
- [10] WANG X, YU C, SUN J, MU C, SONG Y. A novel isocyanate-free strategy towards preparation of polyurea by a ring-opening reaction [J]. *Polymer Chemistry*, 2023, 14: 4719-4725.
- [11] ZHOU Q, CAO L, LI Q, YAO Y, OUYANG Z, SU Z, CHEN X. Investigation of the curing process of spray polyurea elastomer by FT-IR, DSC, and DMA [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125: 3695-3701.
- [12] WU C, WANG J, CHANG P, CHENG H, YU Y, WU Z, DONG D, ZHAO F. Polyureas from diamines and carbon dioxide: Synthesis, structures and properties [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 464-468.
- [13] HOLZWORTH K, JIA Z, AMIRKHIZI A V, QIAO J, NEMAT-NASSER S. Effect of isocyanate content on thermal and mechanical properties of polyurea [J]. *Polymer*, 2013, 54(12): 3079-3085.
- [14] SARVA S S, DESCHANEL S, BOYCE M C, CHEN W. Stress-strain behavior of a polyurea and a polyurethane from low to high strain rates [J]. *Polymer*, 2007, 48: 2208-2213.
- [15] YI J, BOYCE M C, LEE G F, BALIZER E. Large deformation rate-dependent stress-strain behavior of polyurea and polyurethanes [J]. *Polymer*, 2006, 47(6): 319-329.
- [16] LI B, LI J, YIN X. Study on the performance of polyurea anti-seepage spray coating for hydraulic structures [J]. *Sustainability*, 2023, 15: 9863-9883.
- [17] 刘俊仁, 俞科静, 钱坤, 孙洁. 聚天冬氨酸酯聚脲的研究进展 [J]. *涂料工业*, 2022, 52(6): 77-82.
LIU J R, YU K J, QIAN K, SUN J. Research progress of polyaspartate polyurea [J]. *Paint & Coating Industry*, 2022, 52(6): 77-82.
- [18] NATOUR S, GAJDOSOVA V, MORAVKOVA Z, SLOUF M, HODAN J, SHARMA A, SOMVARSKY J, DUSKOVA-SMRCKOVA M. Aspartate-based polyurea coatings: Ambient cure process and inevitable transformation of urea groups into hydantoin cycles in polyurea networks and their impact on film properties [J]. *Progress in Organic Coating*, 2024, 192: 108449.
- [19] XU S, XIE L, YU X, XIONG Y, TANG H. Synthesis and characterization of phenyl polysiloxane modified polyurea/polyurethanes [J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2015, 53: 1794-1805.
- [20] YU H, HE Z, QIAN G, GONG X, QU X. Research on the anti-icing properties of silicone modified polyurea coatings (SMPC) for asphalt pavement [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 242: 117793.
- [21] WANG Z, DU M, FANG H, ZHAO P, YAO X, CHEN S. The development of high-strength, anticorrosive, and strongly adhesive polyaspartate polyurea coating suitable for pipeline spray repairs [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141: e55668.
- [22] LI Z, TIAN C, YU S, LIN X, LIANG S, WANG J. Construction of durable polyurea/polyvinylidene chloride composite film with high water vapor barrier property [J]. *Thin Solid Films*, 2022, 752: 139253.
- [23] PENG C, REN J, WANG Y. Degradation behavior and lifetime prediction of polyurea anti-seepage coating for concrete lining in water conveyance tunnels [J]. *Materials*, 2024, 17: 1782.
- [24] ZUR E. Polyurea: The new generation of lining and coating [J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 95: 85-86.
- [25] AMBRI E D, LONGONI C P. *Geosynthetics Leading the Way to a Resilient Planet* [M]. London: CRC Press, 2023.
- [26] ZHANG X, XIAO Z. An autonomously self-healing silicone polyurea waterproof coating for combustible cartridge cases [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2023, 48: e202200239.
- [27] MAJ M, UBYSZ A. The reasons for the loss of polyurea coatings adhesion to the concrete substrate in chemically aggressive water tanks [J]. *Engineering Failure Analysis*, 2022, 142: 106774-106789.

(责任编辑: 刘亚萍)