

http://pmse.scu.edu.cn

聚天门冬氨酸酯聚脲涂料的发展及应用研究进展

胡子月, 陈艳雪, 周红鹏, 胡杉姗, 向科宁, 蔺晓博, 赵军钗, 杨晋辉

(石家庄铁道大学材料科学与工程学院, 河北石家庄 050000)

摘要:聚天门冬氨酸酯(PAE)聚脲涂料是由氨基酸酯和异氰酸酯制备的弹性材料,具有凝胶时间可控、固含量高、溶剂少、耐腐蚀、绿色环保等特点。因此,它已广泛应用于混凝土防护、防水防腐、胶黏剂、地坪涂料等众多领域,并具有广阔的发展前景。文中综述了PAE聚脲涂料的合成,并详细阐述了其合成原理、优缺点,重点介绍了不同组分和改性方法对产品性能的影响;综述了PAE聚脲涂料在不同领域的应用及应用实例。最后,对其进一步发展和应用进行了展望。

关键词:聚天门冬氨酸酯;聚脲涂料;氨基酸酯;异氰酸酯

中图分类号: TQ637

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2023)09-0181-10

聚脲涂料是一种以氨基组分为原料,与异氰酸酯反应制成的弹性材料。聚脲涂料具有固含量高、固化速度快、黏度低、力学性能高等诸多优点,并因其优异的防腐和防水性能,在零件、钢结构、混凝土等行业中得到广泛应用^[1]。其中,喷涂型聚脲涂料在多个领域备受关注^[2],但传统聚脲涂料固化速度快,需要专门喷涂设备和定期维护,且由于凝胶时间太短,与基础材料的润湿不够,容易在表面形成橘皮缺陷,又因价格偏高、稳定性稍差,因此在一定程度上限制了其应用推广。

基于以上原因,Bayer公司首次采用聚天门冬氨酸酯(PAE)作为氨基组分^[3]来制备PAE聚脲涂料。PAE聚脲涂料具有综合性能优异,凝胶时间可调,在户外可长期使用^[4,5]等优点。随着人们对产品环

保性能认知的提高及环保政策的不断出台,PAE聚脲涂料因其环境友好特性,目前在防水防腐、胶黏剂、地坪、混凝土防护等诸多领域得到广泛应用^[6,7],且其市场需求仍呈不断上升趋势。本文对PAE聚脲涂料的合成原理、性能影响、改性研究和应用进行了阐述,并对其未来发展方向进行了相关展望。

1 PAE聚脲涂料

1.1 PAE聚脲涂料合成原理

马来酸酯与伯胺反应得到PAE(Fig.1),再利用其仲胺基与异氰酸酯进行亲核加成反应得到PAE聚脲(Fig.2)。

在PAE的合成过程中,马来酸酯和伯胺发生迈克尔加成反应,将伯胺转化为脂肪族仲胺,氨基受

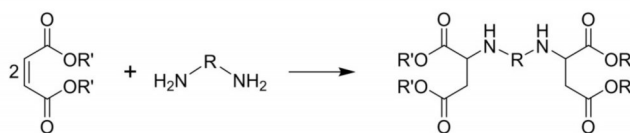


Fig. 1 Synthesis of polyaspartic acid ester

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0199

收稿日期:2022-11-15

基金项目:京津冀基础研究合作专项(B2021210008);河北省重点研发项目(21371201D,21371202D);全国大学生创新创业计划(202210107009)

通讯联系人:陈艳雪,主要从事环境友好材料研究,E-mail: chenyanxue@stdu.edu.cn;

杨晋辉,主要从事环境友好材料研究,E-mail: yangjinhuier@foxmail.com

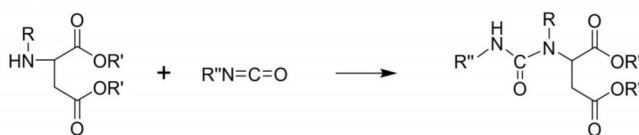


Fig. 2 Synthesis of polyaspartic acid ester polyurea coating

Tab. 1 Properties of polyaspartic acid ester polyurea coating prepared with different maleates^[8]

Maleate type	Storage stability	Film properties	Gel time/min
Dimethyl maleate academic	Crystalline academic	Brittle	30
Diethyl maleate academic	Pale yellow transparent	Flexibility	45
Dibutyl maleate academic	Pale yellow transparent	Soft	60

到位阻效应的影响,再加上诱导效应,使其与异氰酸酯基反应时反应速率大大减缓,附着力明显提高。与传统的聚氨酯涂料的合成方法不同,PAE聚脲涂料的合成,不需用任何催化剂,且反应在室温下即可发生。

1.2 PAE聚脲涂料的优势与不足

PAE聚脲涂料作为第3代聚脲涂料,是一种新型的高性能脂肪族涂料。作为新一代聚脲涂料,弥补了前2代聚脲涂料(芳香族聚脲涂料、脂肪族聚脲涂料)诸多不足之处,其优点表现在:(1)施工更加方便。其反应活性还可以根据需要进行调整,除喷涂外,还可用刷涂或者滚涂等施工方法,另外,涂料还可在低温下固化,施工不受低温环境影响;(2)对基材的润湿性更好,附着力更高,在长期使用过程中不会轻易脱落;(3)综合性能更好,通过对产品结构改性,涂膜具有更好的耐磨性、耐候性、耐酸性、耐老化、拉伸等性能,在户外长期使用不会发生黄变开裂现象,使用寿命更长;(4)属于环保绿色型涂料,固含量较高,挥发性有机化合物含量较少,是一种环境友好型涂料。

此外,PAE聚脲涂料也存在着一些缺点:(1)原材料成本较高,反应制备时间长,价格较高;(2)疏水性较差,易吸潮;(3)热稳定性和柔韧性不足,因其降解而失去保护作用。

2 PAE聚脲涂料性能影响及改性研究

2.1 原料类型对PAE聚脲涂料性能的影响

PAE聚脲涂料的制备技术受到了诸多学者关注,通过改变生产原料和合成条件等可制备出性能各异的产物,根据性能不同选择适用范围和应用领

域。通过改变伯胺的类型,可以得到一系列凝胶时间可控的PAE聚脲涂料;不同类型的异氰酸酯参与反应,可以得到反应活性和力学性能不同的PAE聚脲涂料。亦有学者借助其他物质进行改性,得到具有特殊性能的PAE聚脲涂料复合物,从而满足不同用途的特殊性能要求。

2.1.1 PAE类型对PAE聚脲涂料性能的影响

(1) 马来酸酯类型对PAE聚脲涂料性能的影响:马来酸酯不同会对PAE聚脲涂料的性能和实际应用产生影响。由马来酸二甲酯所制备的PAE聚脲涂料性能最差,不仅有结晶生成,而且涂膜发脆,凝胶时间也最短;由马来酸二乙酯所制备的聚脲涂料的储存稳定性较好,涂膜较为柔韧,凝胶时间适当;由马来酸二丁酯所制备的聚脲涂料的贮存稳定性较好,但涂膜比较软,凝胶时间最长。

这主要是因其侧基差异所造成,通过实验发现,马来酸酯的侧基愈大,其储存稳定性愈好;而其侧基同时可引起位阻和内增塑效应,导致其反应速率减慢,涂膜变得较为柔软。综合来说,由马来酸二乙酯合成的PAE聚脲涂料,具有较好的贮存稳定性,凝胶时间适中,涂膜也呈柔韧性,综合性能最佳^[9]。

(2) 伯胺类型对PAE聚脲涂料性能的影响:当合成过程中使用的伯胺类型不同时,得到的PAE的结构也不同,这就对PAE聚脲涂料的性能及使用有一定的影响。文献中常用的伯胺有间苯二甲胺、己二胺、异佛尔酮二胺、聚醚胺等。如Tab. 2为不同伯胺制得的PAE的黏度和外观结果,F, I, X分别是由己二胺、异佛尔酮二胺和间苯二甲胺制得的产物,D-2, T-4和D20均为聚醚胺的产物。

Tab. 2 Appearance and viscosity of polyaspartic esters prepared with different primary amines^[10]

Type of polyaspartic ester	Viscosity(25 °C)/(mPa·S)	Appearance
F	110	Pale yellow transparent liquid
I	470	Pale yellow transparent liquid
X	230	Yellow transparent liquid
D-2	85	Pale yellow transparent liquid
T-4	140	Pale yellow transparent liquid
D20	420	Yellow transparent liquid

Tab. 3 Performance comparison of polyaspartic acid ester polyurea coating prepared with different isocyanates^[8]

Isocyanate component	Gel time/min	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
N3390	45~60	40	10
HMDI semi prepolymer	60~90	35	150
IPD semi prepolymer	60~90	30	100
MDI semi prepolymer	1	Prepolymer	—
MDI prepolymer	5	15	360

由 Tab. 2 可知,不同伯胺制得的 PAE 虽然黏度不高,但可以制备出高固含量涂料或无溶剂涂料,且产物稳定性好,放置较长时间后依然都为淡黄色或黄色的透明液体,没有出现结晶,也没有出现混浊等现象。

传统的聚脲涂料反应速度快,其凝胶时间和干燥时间一般为 5~10 s,而 PAE 聚脲涂料反应活性明显低于传统聚脲,其固化时间和干燥时间均较传统聚脲有所增加^[11]。由 Tab. 2 中的 6 种 PAE 分别与异氰酸酯反应,所制备出的 PAE 聚脲涂料中,由己二胺制得的产物(F)凝胶时间最短,干燥时间最短,这是因为己二胺分子链较短,伯胺在端位,因此其反应活性最高。聚醚胺制得的产物(D-2 和 T-4)其凝胶时间和干燥时间最长,这是因为聚醚胺的聚醚链长度更大,影响其反应活性。因此,可以按需求使用不同的伯胺复配,来调整凝胶时间,得到性能差异化的 PAE 聚脲涂料,以适应不同的应用需求。

2.1.2 异氰酸酯类型对 PAE 聚脲涂料性能的影响:当选用不同异氰酸酯与 PAE 进行反应时,可得到性能不同的 PAE 聚脲涂料。Tab. 3 是不同的异氰酸酯所制备 PAE 聚脲涂料的凝胶时间、拉伸强度、伸长率对比。可以看出,除了由二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)所制得成品的凝胶时间较短、拉伸强度较低外,其他 3 种异氰酸酯所制得成品的凝胶时间都比

较长,拉伸强度也较大。

在参与反应的异氰酸酯组分中,N3990(HDI 的三聚体)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)都属于脂肪族,而二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)则属于芳香族。由 Tab. 3 可知,当固化剂为脂肪族时,与 PAE 反应,在一定程度上反应速率减缓,伸长率增大,产品弹性增加,力学性能提高;而芳香族异氰酸酯与 PAE 反应因速率过快,还可能会出现脆裂现象,导致力学性能变差,且很易发生黄变,故在合成 PAE 聚脲涂料时,不宜采用芳香族异氰酸酯^[12]。

2.2 PAE 聚脲涂料的改性

2.2.1 氟改性 PAE 聚脲涂料的制备:风电叶片由于受环境影响会发生不同程度的磨损和腐蚀,因此风电叶片涂料就显得尤为重要。常规的风电叶片涂料为聚氨酯体系,但聚氨酯涂料耐老化性能不佳,挥发性有机物排放高,因此在实际应用中存有较多问题^[13,14]。PAE 聚脲涂料应用于风电叶片时,因其固含量较高,挥发性有机物排放较低,环保性和柔韧性较好,加上其优异的耐低温、耐老化性和耐腐蚀性能,作为风电叶片涂料性价比较高。但由于水接触角较低,也不可避免在低温、高湿度环境下形成覆冰,为解决这一难题,提出了用氟改性 PAE 聚脲

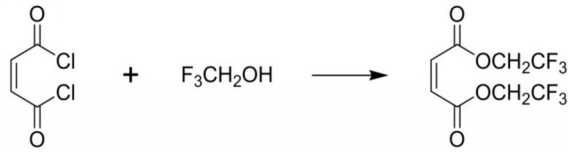
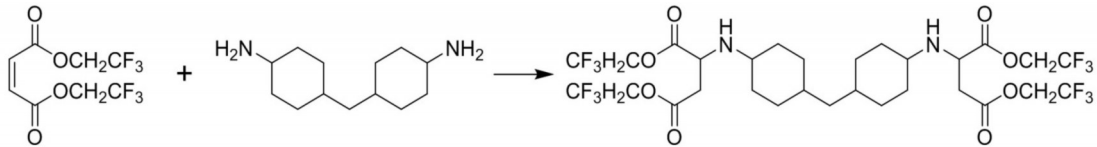
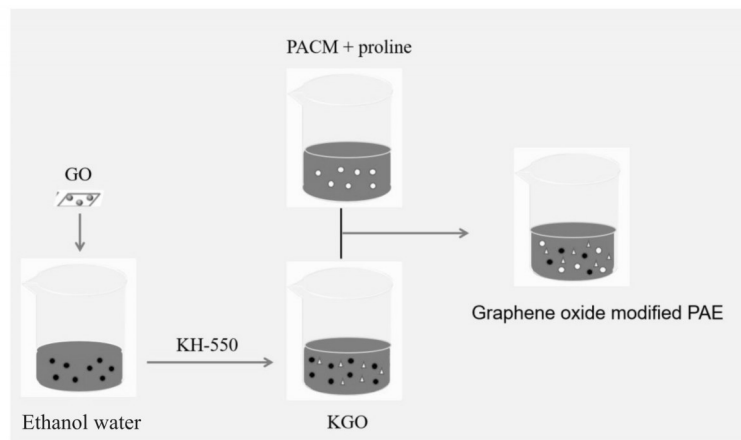
Fig. 3 Synthesis of fluorinated maleate^[15]Fig. 4 Synthesis of fluorinated polyaspartic acid ester^[15]

Fig. 5 Synthesis flowchart of graphene oxide modified polyaspartic acid ester polyurea coating

涂料的方法。

首先,向马来酸酯中加入反丁烯二酰氯和三氟乙醇,制备出氟化马来酸酯,然后与脂肪烃二元胺反应制得氟改性PAE。再将钛白粉、分散剂、触变剂、偶联剂等混入其中,得到氟改性的PAE聚脲涂料(Fig.3和Fig.4)。与常规PAE聚脲涂料相比,明显提高玻璃化转变温度,改善涂层的耐高温性能,同时提高高温环境下的抗老化、抗褪色、抗失光等性能,并可降低水分子对涂层的腐蚀,提高抗覆冰性能,更适用于风电叶片涂装防护。

同样以马来酸酐和含氟醇为原料,选用氨基磺酸为催化剂,合成了含氟马来酸酯。然后与己二胺反应制得氟改性PAE,与HDI三聚体为原料一步合成氟改性PAE聚脲涂料。与不含氟的PAE聚脲涂料进行比较,所得聚脲涂料的性能更加优异,这是因为含氟基团的引入,氟原子对分子链具有很好的保护作用,赋予了聚脲更加良好的疏水性、耐磨擦性、较高的热稳定性等性能^[16]。

2.2.2 氧化石墨烯对PAE聚脲涂料的改性:PAE聚

脲涂料虽弥补了芳香族聚脲涂料和传统脂肪族聚脲涂料存在的部分不足,但由于亲水基团的引入,导致产品疏水性能较差、热性能不佳,因此对其进行改性处理^[17]。

氧化石墨烯(GO)中含有含氧原子的基团,可以在聚合物基体中提供大量的反应活性点。硅烷偶联剂先被水解为硅醇,与氧化石墨烯上的羟基发生化学反应,从而产生一种新的化学键—Si—O—石墨烯键,在偶联剂的末端,则是由氨基与马来酸酯进行迈克尔加成反应,从而使氧化石墨烯接枝PAE,最后将改性PAE与异氰酸酯反应,制得氧化石墨烯改性PAE聚脲涂料^[18]。由硅烷偶联剂一端的官能团与无机物的基团发生化学反应,而另一端与聚合物发生化学反应,如此则可将2种不相容的物质紧紧地粘在一起,从而提高产品的力学性能。Fig.5为氧化石墨烯改性PAE聚脲涂料合成流程图。

氧化石墨烯不仅具有良好的物理隔离性能,而且因其层状结构的存在,使其加入涂料中会层层叠加,形成了复杂的防腐蚀路径。因此,用氧化石墨

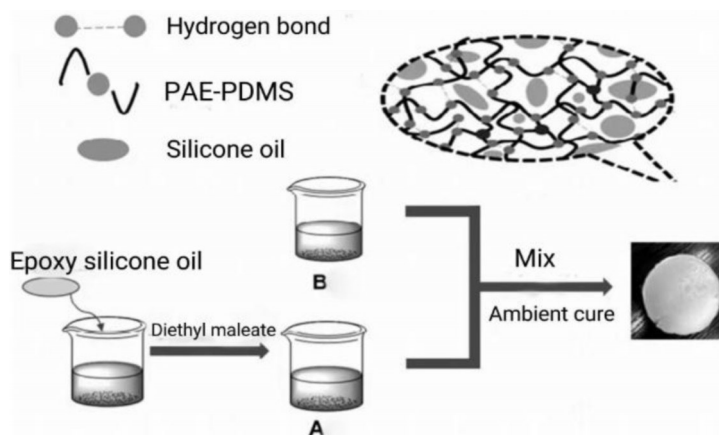


Fig. 6 Synthesis flowchart of epoxy silicone oil modified polyaspartic acid ester polyurea coating^[20]

烯对涂料进行改性,可以改善涂层的耐蚀性能。除了物理作用外,氧化石墨烯的加入还可形成化学键,通过对涂层分子间的有序排列,降低涂层的结构缺陷,达到最佳的涂层结构,因此,外界提供的能量就会更多,而涂料的耐热性能就会更好,可以在基材表面形成更加紧实的保护层,增强其防渗透腐蚀和耐温性能。又由于氧化石墨烯具有优异的导电性能,金属基材失去的电子被传递到涂膜的表面,亦能够对金属基底起到防腐作用^[19]。

经氧化石墨烯改性后的PAE聚脲涂料,与常规聚天门冬氨酸酯聚脲涂料相比,具有更好的耐热性和耐腐蚀性,能够更好地满足金属基材防腐涂料的要求。

2.2.3 环氧硅油改性PAE聚脲涂料:PAE聚脲涂料由于其优异的性能在很多领域备受青睐,但在实际应用的过程中却发现存在缺陷,比如当处于高温环境下时,涂料会出现不同程度的炭化或者降解,导致涂料性能发生改变,保护效果大打折扣。虽然PAE聚脲涂料强度高,具有优异的力学性能,但固化后柔韧度较差,硬度过大。聚硅氧烷涂料具备良好的抗氧化性和热稳定性能,同时具有优异的耐候性和耐腐蚀性,利用环氧硅油制备改性PAE聚脲涂料有望弥补以上问题。

在环氧硅油开环反应中,首先在胺组分主链上接枝聚硅氧烷,然后与马来酸酯发生迈克尔加成反应,合成有机硅改性PAE,再与异氰酸酯组分进行反应可制备出环氧硅油改性PAE聚脲涂料。环氧硅油可选用双端环氧基聚硅氧烷,胺选用聚醚胺,两者发生嵌段共聚使它们结合在一起。此种改性方法工艺更简便,产率更高。Fig.6为环氧硅油改性合成PAE聚脲涂料的流程图。

聚硅氧烷在其分解过程中会产生Si—O—Si的网状结构,可减慢分解速率,再加上其低表面能转移到分子表面增加其分解温度,从而提高涂料的耐热性,使其表现出较好的热稳定性能。在涂料中添加硅氧烷后,一方面,有机硅的链段在镀层表面聚集,而PAE的链段部分则向内聚集,影响其拉伸时的链段伸长缠绕等,使PAE聚脲涂料经改性后的拉伸强度降低,断裂伸长率增加;另一方面,聚硅氧烷链段具有弹性和柔性,而聚脲的链段则是刚性,柔性和刚性链段相互结合,可以更好地进行卷曲变形,所制备产品的柔韧性和力学强度会更好^[21]。

经环氧硅油改性后的PAE聚脲涂料,与常规PAE聚脲涂料相比,涂料在基体中的渗透时间延长,黏附性得到增强,柔韧性和抗老化性能改善,因此在一定程度上弥补了PAE聚脲涂料的不足,拓展了其应用领域^[22,23]。

3 PAE聚脲涂料的应用

PAE聚脲涂料具有施工便捷,附着力高、耐磨性好、耐候性和耐腐蚀性优异等诸多优点。这些优势使得聚天门冬氨酸酯聚脲涂料在混凝土防护、防水防腐、胶黏剂、地坪、美缝剂等诸多领域得到广泛应用。

3.1 混凝土防护材料

混凝土作为土木工程中使用最广泛的材料之一,在建筑工程、水利工程、大坝工程等领域都得到广泛使用。但混凝土作为脆性材料,其开裂腐蚀是从表面向内部延伸,且使用环境通常会面临冷热交替、干湿交替和风沙磨蚀等,导致混凝土很易产生炭化腐蚀,因此做好混凝土表面的防护显得尤为重要^[24,25]。聚脲涂料凭借其优异的性能,在混凝土防

护上具有很大优势。在南水北调工程、葛洲坝、三峡大坝等重点工程中得到了成功应用。

如前所述,用PAE与脂肪族异氰酸酯进行反应,可制得所需的PAE聚脲涂料。在反应过程中,反应速率减慢,有利于涂料和混凝土基底的充分浸润,增强附着力和黏结力,使其与混凝土牢固结合^[26,27]。性能测试结果表明,该防护涂料与传统的防护涂料相比,其力学性能和耐候性均得到提升,其固含量更高,绿色环保,施工更加简便,可以选择喷涂、刷涂、滚涂等不同涂覆方式。而且不仅在潮湿环境中无起泡现象,还可以利用水分子的催化作用,将其固化的更加彻底,从而达到更好的物理性能。

以南水北调工程为例,穿黄隧洞中侧墙上的锚具槽,新老混凝土之间有一个环形的施工缝,由于新老混凝土的性质不同,施工缝的表面会出现片状或斑点状的渗漏。为了阻止渗水现象出现,在施工缝上采用化学灌浆工艺,使用PAE聚脲涂料对其表面进行表面防护,充分利用其优异的强度、黏结性、耐老化、耐候性及环保性,可使混凝土的耐久性得以提高,使用寿命得以延长^[28]。

3.2 防水涂料

因其优异的抗水渗透性、完整性、抗压性、高附着力和牢固性,聚脲涂料成为一种优越的防水涂料。在建筑业中,如高速公路、桥梁、铁路、隧道、工业建筑等,对表层防水技术均提出了更高的要求。以桥梁桥面防水施工为例,桥面防水是桥梁建设中必不可少的环节,在桥面铺装的诸多破坏因素中,水是主要影响因素,而良好的防渗效果对桥梁的寿命有较大影响,因此,防水材料、施工技术都对建筑物的防水效果有着至关重要的作用^[29,30]。桥面铺装层主要包括面层为高黏弹性改性沥青混凝土,防水层采用PAE聚脲涂料,调平层为钢筋混凝土(掺入水泥混凝土用短切玄武岩纤维)。

Tab.4是PAE聚脲涂料的性能与标准值的对比,防水层之所以采用PAE聚脲涂料,是因为它在固含量、表干时间、拉伸强度等检测项目中,均表现优异,符合或高于指标要求。

PAE聚脲涂料分子之间高度交联,涂层致密性好,表面无孔,形成了良好的防水防腐保护屏障,对水分子起到屏蔽作用,而水汽渗透性差,因此可阻止桥面与潮气接触;PAE聚脲涂料耐久性好,附着力大,因此长期使用也不会让防水层发生损坏;另外,PAE聚脲涂料具有良好的施工性能,PAE中的氨基与异氰酸酯发生亲核加成反应,使其活力下降,从而可以延长凝胶时间,使其施工时间可调,而且可以用刮涂、喷涂、刷涂等多种方式,不用专业的设备和人员,节约经济成本。因此,在很多施工工程中,PAE聚脲涂料凭借高性能无污染的优异性能,在水利、建筑等防水保护领域得到广泛应用^[32]。

3.3 防腐涂料

喷涂式防腐涂料在日常生活中是一种有效防护方法,传统的防腐涂料耐久性和防腐性不足,并且含溶剂会对环境造成污染^[33,34]。PAE聚脲涂料作为新型的聚脲涂料,具有优异的耐水和耐腐蚀性能,是一种很好的防腐蚀涂层。在钢结构、桥梁桥面、海洋等防腐领域都得到了广泛的应用。

以海洋防腐领域为例,随着经济的发展,海洋工程发展迅速,而许多船舶、跨海大桥、海底输气管道等在使用过程中,总会因海水浸蚀而受到锈蚀破坏等,所以海洋工程防腐显得尤其重要。海洋工程的材料主要是钢铁或钢筋混凝土,与海水中的氯离子发生化学反应或电化学反应,金属氧化层被破坏,从而造成整体结构的破坏,进而造成海洋环境污染。因此,在海洋工程防腐防护中,需要对氯离子进行屏蔽,提高其耐盐雾腐蚀性能。研究表明,PAE聚脲涂料具有低黏度和低挥发性有机物、高固含量和高黏附性,干燥速度快,光泽性好。在耐腐

Tab. 4 Performance comparison and index values of polyaspartic acid ester polyurea coating^[31]

Serial No.	Test items	Indicator value	Actual value
1	Fixed content/%, \geq	85	88
2	Surface drying time/h, \leq	2	2
3	Tensile strength/MPa, \geq	6.0	8.6
4	Elongation at break/%, \geq	300	350
5	Bonding strength/MPa, \geq	3.0	3.5
6	Impermeability(0.3 MPa \times 2 h)	Impermeable	Impermeable

Tab. 5 Comparison of polyaspartic acid ester polyurea coating system and polyurethane acrylic system^[37]

Performance	Epoxy galvanized primer+epoxy intermediate paint+ acrylic polyurethane finish	Epoxy galvanized primer+ polyaspartic polyurea coating
VOC content	High	Low
Drying rate	Slow	Fast
Construction period	Long	Short
Coating cost	Center	On the high side
Number of construction lanes	3~4	2~3
Construction cost	High	Low
Comprehensive cost	High	Center

Tab. 6 Adhesiveness comparison of polyaspartic acid ester polyurea coating versus polyurethane^[43]

Test items	Reference standards or methods	Example	To scale
Appearance	Visual inspection	High thixotropy, semifluid	High thixotropy, semifluid
Surface drying time/min	GB/T13477.5-2002	9.0	9.0
Hardness/Shore D	GB/T531.1-2008	70~75	73~75
Tensile strength/MPa	GB/T528-2009	20.82	19.83
Elongation at break/%	GB/T528-2009	47.2	58.1
Tensile shear strength/MPa	GB/T7124-2008	9.92	7.30
SMC damaged area	Visual inspection	90%~100%	≤20%
Bubbles	Visual inspection	Without	Lots of bubbles

蚀性、耐盐雾性、耐候性方面,涂料没有出现开裂起泡脱落生锈等现象,符合海洋防腐的标准要求,可以将其作为防腐涂料应用在海洋工程领域^[35,36]。

目前,普通防腐蚀系统的底层涂料是环氧富锌底漆,中间层是环氧漆,表面涂料是丙烯酸聚氨酯,这个体系虽然在性能上也符合要求,但用丙烯酸聚氨酯做表面涂料,其挥发性有机物含量高、施工周期较长、成本较高^[38],为改善以上缺陷,可考虑将表面涂料改为PAE聚脲涂料。Tab.5为2个体系的性能对比,通过对比发现,采用PAE聚脲涂料体系性能更加优异。另外,PAE涂料中挥发性有机物含量低、施工更加简便、施工成本更低,更适合应用于海洋防腐工程中。

PAE聚脲涂料因其优异的耐腐蚀性能和环保性,在防水防腐领域中的应用更加广泛。还有更多试验方案,可通过对聚天门冬氨酸酯聚脲进行进一步改性,使产品更适用于实际工程应用^[39,40]。

3.4 胶黏剂

日常生活中,家用净水滤芯、汽车、家用电器等

都需要胶黏剂。胶黏剂是将2种或多种材料粘连在一起,使其具备一定的密封性和粘接性。最常见的胶黏剂是聚氨酯,可以在室温下固化,软硬适中,对金属、陶瓷、塑料等多种材料都具有良好的粘接性^[41]。但在实际使用的过程中,由于异氰酸酯会和空气中的水汽或多元醇所吸附的水汽发生反应,固化过后表面会出现气泡,降低对底材的粘接性和密封性,因此,在高温高湿环境下,聚氨酯胶黏剂的使用受到较大限制^[42]。因此,开发一种对水汽不敏感,提高与底材粘接性和密封性的胶黏剂显得十分必要。

由于改性后的PAE聚脲涂料具有优异的防水防腐性能,附着力大等特点,可考虑将其应用到胶黏剂领域中。PAE和催化剂等按一定比例混合成A组分;再将脂肪族异氰酸酯与稳定剂、消泡剂等按一定比例混合成B组分;最后,将A、B组分混合均匀,反应即得PAE聚脲胶黏剂。这种胶黏剂与常规聚氨酯胶黏剂对比,其对水分不敏感,与底材的黏合能力更好,具有优良的防腐蚀能力等,且不易发生

黄变,产品的胶黏强度和密封性得到提高。将PAE聚脲胶黏剂作为实施例1,市面上某种双组分聚氨酯胶黏剂作为对比例1,应用于片状膜塑料(SMC)复合材料,2种胶黏剂的性能对比列于Tab.6中,从表中可以看出,聚天门冬氨酸酯聚脲作为胶黏剂,其物理性能更好,无气泡产生,更适合作为胶黏剂使用。

3.5 其他应用

传统的水泥基填缝剂成本较低、施工简单,应用无机原材料,环保性和耐候性都很好,但是存在耐脏、耐污性和耐腐蚀性差等问题;环氧基美缝剂虽然解决了水泥基填缝剂的缺点,但是又出现新的缺点,在紫外辐射下容易发生黄变。用PAE和脂肪族异氰酸酯为固化剂,可合成具有优异力学性能的PAE聚脲弹性防水美缝胶^[43]。此产品无溶剂、绿色环保、抗温性能好且不易开裂,具有优异的耐候、耐污和耐脏性能,可长期在户外使用,解决了环氧美缝剂的缺点,具有更广阔的应用前景。2021年10月,中国工程建设标准化协会正式批准发布《天冬聚脲美缝剂》相关标准^[44]。

PAE聚脲涂料还可用作地坪涂料。地坪涂料具有较好的色彩和外观,良好的耐腐蚀和耐磨性能,在建筑行业已得到广泛应用。但传统地坪涂料,如环氧地坪涂料耐候性差,导致其使用寿命得以减少,因此不能长时间在户外使用^[45]。而PAE聚脲涂料成本较低,施工方便,耐候耐磨性和耐腐蚀性都很好,符合未来地坪涂料的要求^[46]。

4 展望

PAE聚脲涂料作为一种新型的脂肪族聚脲涂料,性能优异、绿色环保、施工简单,消除了传统聚脲涂料的很多弊端。因此PAE聚脲涂料在多个领域都得到了广泛的应用。

将来,在PAE聚脲涂料的研发生产上,可以尝试引入其它功能基团或者与高性能组分复合,制备多功能化的PAE聚脲涂料。尽管还有很多有待提高和改进的地方,但由于国内的PAE聚脲涂料市场的需求不断扩大,本身又具备高固含量、优异的防水防腐性能、耐老化、耐候性以及环境友好等诸多优点,在涂料市场具有较大的发展潜力,不久的将来一定还会迎来新的发展契机,在不同领域得到更广泛的应用。

参考文献:

- [1] Iqbal N, Sharma P K, Kumar D, *et al.* Protective polyurea coatings for enhanced blast survivability of concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 175: 682-690.
- [2] Li Y Q, Chen C H, Hou H L, *et al.* The influence of spraying strategy on the dynamic response of polyurea-coated metal plates to localized air blast loading: experimental investigations[J]. *Polymers*, 2019, 11: 1888.
- [3] Zwiener C, Pedain J, Kahl L, *et al.* Process for the production of polyurethane coatings: US, 5126170[P]. 1992-06-30.
- [4] Shojaei B, Najafi M, Yazdanbakhsh A, *et al.* A review on the applications of polyurea in the construction industry[J]. *Polymers Advanced Technologies*, 2021, 32: 2797-2812.
- [5] Thuy N T B. Effects of additives, pigment and filler on physico-mechanical properties and weather resistance of polyurea coatings [J]. *Vietnam Journal of Science and Technology*, 2017, 55: 153.
- [6] Guo M L, He Y Y, Wang J P, *et al.* Microencapsulation of oil soluble polyaspartic acid ester and isophorone diisocyanate and their application in self-healing anticorrosive epoxy resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137: 48478.
- [7] Rijensky O, Rittel D. Experimental investigation of polyurea coated aluminum plates under strong hydrodynamic shocks[J]. *Thin-Walled Structures*, 2020, 154: 106833.
- [8] 刘培礼, 刘光晔, 黄微波. 聚天门冬氨酸酯聚脲的制备与研究[J]. *聚氨酯工业*, 2005, 20(4):16-19.
Liu P L, Liu G Y, Huang W B. Preparation and study of polyaspartate polyurea[J]. *Polyurethane Industry*, 2005, 20(4): 16-19.
- [9] Bai Y, Liu C M, Huang G Y, *et al.* A hyper-viscoelastic constitutive model for polyurea under uniaxial compressive loading[J]. *Polymers*, 2016, 8: 133.
- [10] 郑涛, 王洪, 杨旭明. 聚天门冬氨酸酯聚脲的合成与性能研究[J]. *塑料工业*, 2014, 42(11):14-17.
Zheng T, Wang H, Yang X M. Study on synthesis and properties of polyaspartic esters polyureas[J]. *China Plastics Industry*, 2014, 42(11): 14-17.
- [11] 吕平, 陈国华, 黄微波. 新型聚天门冬氨酸酯合成脂肪族聚脲涂层[J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23(3): 55-58.
Lü P, Chen G H, Huang W B. Aliphatic polyurea coating based on novel polyaspartic ester[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2007, 23(3): 55-58.
- [12] Wu G, Fang Z, Qin X, *et al.* Preparation and properties of impact resistant polyurea coating for fluorochemical pipeline[J].

- Processes, 2022, 10: 193.
- [13] 张瑞珠, 卢伟, 严大考, 等. 水轮机叶片表面聚氨酯弹性涂层的抗磨蚀性分析[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 11-15.
Zhang R Z, Lu W, Yan D K, *et al.* Abrasion resistance analysis of spray polyurethane elastic coating on turbine blades[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 11-15.
- [14] FrostJensen J N, Mishnaevsky L, Dashtkar A, *et al.* Nanoengineered graphene-reinforced coating for leading edge protection of wind turbine blades[J]. Coatings, 2021, 11: 1104-1104.
- [15] 朱龙晖, 郭苕, 罗善锴, 等. 一种氟改性天冬聚脲涂料及其制备方法. 中国, 109207039A[P]. 2019-01-15.
- [16] 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.
Li Y B. Synthesis characterization and properties of novel fluorine-containing polyurea[D]. Jinan: University of Jinan, 2016.
- [17] Guo M, Li W, Han N, *et al.* Novel dual-component microencapsulated hydrophobic amine and microencapsulated isocyanate used for self-healing anti-corrosion coating[J]. Polymers, 2018, 10: 319.
- [18] Sun L. Structure and synthesis of graphene oxide[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27: 2251-2260.
- [19] Necolau M I, Damian C M, Fierascu R C, *et al.* Layered clay-graphene oxide nanohybrids for the reinforcement and fire-retardant properties of polyurea matrix[J]. Polymers, 2022, 14: 107066.
- [20] 刘俊仁, 俞科静, 钱坤, 等. 环氧硅油改性聚天冬氨酸酯聚脲的合成及性能研究[J]. 功能材料, 2021, 52(11): 11094-11099.
Liu J R, Yu K J, Qian K, *et al.* Study on synthesis and performance of epoxy silicone oil modified polyaspartate polyurea[J]. Journal of Functional Materials, 2021, 52(11): 11094-11099.
- [21] Cai L, Al-Ostaz A, Li X, *et al.* Protection of steel railcar tank containing liquid chlorine from high speed impact by using polyhedral oligomeric silsesquioxane-enhanced polyurea[J]. International Journal of Impact Engineering, 2015, 75: 1-10.
- [22] Zhao X W, Peng J, Gao S H, *et al.* Self-healing anti-icing coatings prepared from PDMS polyurea[J]. Science China Technological Sciences, 2021, 64: 1535-1543.
- [23] Li X, Wang H, Zhang Z, *et al.* Preparation and mechanical properties of poly(γ -benzyl L-glutamate) modified nano-silica reinforced polyurea composites[J]. Polymers Advanced Technologies, 2022, 33: 270-279.
- [24] 李珍, 熊泽斌. 高寒地区水工混凝土防护修复技术与应用[J]. 长江科学院院报, 2022, 39(6): 1-8.
Li Z, Xiong Z B. Protection and repair technology for hydraulic concrete in high and cold region: ressearch and application[J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute, 2022, 39(6): 1-8.
- [25] He Y, Alyousef R, Alaskar A, *et al.* Influence of crack on the permeability of plastic concrete[J]. Smart Structures and Systems, 2021, 27: 871-890.
- [26] Szafran J, Matusiak A. Crushing strength of concrete rings with a polyurea reinforce system[J]. Tunnelling and Underground Space Technology, 2020, 101: 103407.
- [27] Guo H, Du C, Chen Y, *et al.* Study on protective performance of impact-resistant polyurea and its coated concrete under impact loading[J]. Construcyion and Building Materials, 2022, 340: 127749.
- [28] 甘国权, 韩炜, 景锋, 等. 南水北调工程穿黄隧洞CW620聚脲混凝土表面防护材料应用研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(1): 223-225.
Gan G Q, Han S, Jing F, *et al.* Application and research on polyurea concrete surface protection material CW620 for concrete in Chuanhuang tunnel of the south-to-north water diversion project[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(1), 223-225.
- [29] Zuo P, Vassilopoulos A P. Review of fatigue of bulk structural adhesives and thick adhesive joints[J]. International Materials Reviews, 2021, 66: 313-338.
- [30] He L, Thomas L A, Zhou H Y, *et al.* Integrating energy transferability into the connection-detail of coastal bridges using reinforced interfacial epoxy-polyurea reaction matrix composite [J]. Composite Structures, 2019, 216: 89-103.
- [31] 张余英. 聚天门冬氨酸酯聚脲防水涂料在桥梁桥面防水工程中的应用[C]. 苏州: 全国第二十三届防水技术交流会, 2021: 230-233.
- [32] 蒋贤耀, 刘广建. 聚天门冬氨酸酯聚脲在煤矿中的应用[J]. 煤矿机械, 2016, 37(12): 131-132.
Jiang X Y, Liu G J. Application of polyaspartate polyurea in coal mine[J]. Coal Mine Machinery, 2016, 37(12): 131-132.
- [33] Shojaei B, Najafi M, Yazdanbakhsh A, *et al.* A review on the applications of polyurea in the construction industry[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32: 2797-2812.
- [34] 师清豪. 纳米改性聚脲涂层干湿循环环境下的防腐性能研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2014.
Shi Q H. Research on corrosion behavior of nano-composite polyurea coatings under the wet-dry cyclic conditions[D]. Qingdao: China University of Petroleum(East China), 2014.
- [35] Che K, Ping L, Wan F, *et al.* Investigations on aging behavior

- and mechanism of polyurea coating in marine atmosphere[J]. *Materials*, 2019, 12: 3636.
- [36] Rijensky O, Rittel D. Numerical investigation of polyurea coated aluminum plates under hydrodynamic shocks[J]. *Thin-Walled Structures*, 2021, 166: 108074.
- [37] Li Y, Chen Z, Zhao T, *et al.* An experimental study on dynamic response of polyurea coated metal plates under intense underwater impulsive loading[J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2019, 133: 103361.
- [38] Zhu Y, Xiong J, Tang Y, *et al.* EIS study on failure process of two polyurethane composite coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 69: 7-11.
- [39] Mills D J, Jamali S S. The best tests for anti-corrosive paints. And why: a personal viewpoint[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 102: 8-17.
- [40] 马洪涛. 双组分聚氨酯密封胶的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- Ma H T. Study on preparation and performance of two-component polyurethane sealant[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [41] Sanchez F A, Soprunyuk V, Engelhardt M, *et al.* Polyurea networks from moisture-cure, reaction-setting, aliphatic polyisocyanates with tunable mechanical and thermal properties [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3: 4070-4078.
- [42] Cao C L, Cheng J, Liu X D, *et al.* Study of properties of one-component moisture-curable polyurethane and silane modified polyurethane adhesives[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2014, 26: 1395-1405.
- [43] 吴永文. 瓷砖填缝材料现状及发展趋势[J]. *新型建筑材料*, 2020, 47(9): 80-81.
- Wu Y W. The status and development trend of tile grouting materials[J]. *New Building Material*, 2020, 47(9): 80-81.
- [44] 中国工程建设标准化协会.T/CECS 10158-2021,天冬聚脲美缝剂[S]. 北京:中国工程建设标准化协会, 2021.
- [45] Garcia J, de Brito J. Inspection and diagnosis of epoxy resin industrial floor coatings[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2008, 20: 128-136.
- [46] Gabriela T, Edina R, Mircea T, *et al.* Novel polyurea polymers with enhanced mechanical properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133: 43967.

Development and Application of Polyaspartic Acid Ester Polyurea Coating

Ziyue Hu, Yanxue Chen, Hongpeng Zhou, Shanshan Hu, Kening Xiang, Xiaobo Lin, Junchai Zhao, Jinhui Yang
(School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050000, China)

ABSTRACT: Polyaspartic acid ester (PAE) polyurea coating is an elastic material prepared with amino acids ester and isocyanate components, which possesses characteristics of controllable gel time, high solid content, fewer solvent, corrosion resistance, green environmental protection. As a result, it has been widely used in numerous applications, including concrete protection, waterproofing and anti-corrosion, adhesives, floor coatings and others, with promising prospects for further advancements. This paper presented a review of the synthesis and application of PAE polyurea coating, detailing the synthesis principles, advantages, and disadvantages, elaborating on the effects of different components and modification methods on product properties. The applications and examples of PAE coating in different fields were also reviewed. Finally, further developments and applications of PAE polyurea coatings were prospected.

Keywords: polyaspartic acid ester; polyurea coating; amino acids ester; isocyanate