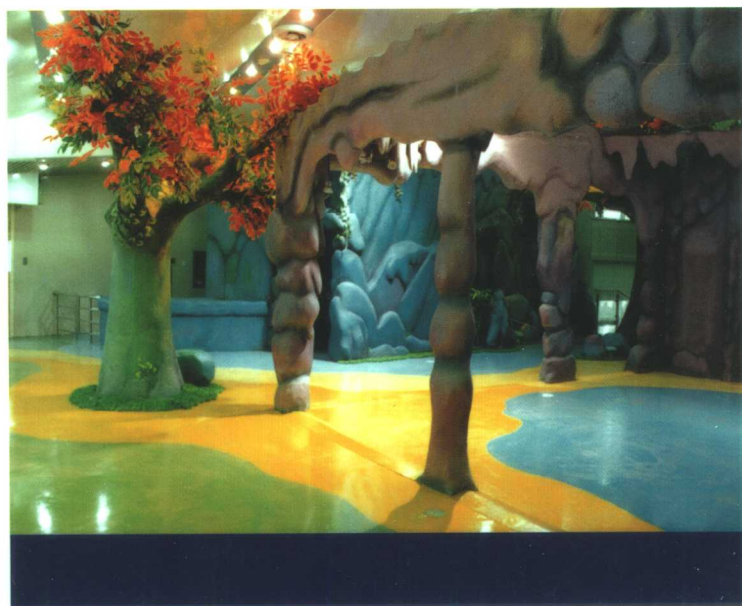


黄微波 主编

喷涂聚脲弹性体技术



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

喷涂聚脲弹性体技术

黄微波 主编



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

喷涂聚脲弹性体技术/黄微波主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 5

ISBN 7-5025-7091-8

I. 喷… II. 黄… III. 喷涂-聚脲-弹性体 IV. TQ639. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 050650 号

喷涂聚脲弹性体技术

黄微波 主编

责任编辑 李晓文

文字编辑 王 琪

责任校对 陈 静

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询 (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 23 1/4 字数 444 千字

2005 年 7 月第 1 版 2005 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7091-8

定 价: 50.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换
京化广临字 2005—16 号

前 言

喷涂聚脲弹性体 (SPUA) 技术是国外近 10 年来, 继高固体分涂料、水性涂料、光固化涂料、粉末涂料等低 (或无) 污染涂装技术之后, 为适应环保需求而研制、开发的一种新型无溶剂、无污染的绿色施工技术。可以这样讲: SPUA 技术是一种新型“万能” (国外称之为 versatile) 涂装技术, 它全面突破了传统环保型涂装技术的局限, 被誉为 20 世纪末期涂料、涂装技术领域最伟大的发现。因此, SPUA 技术一问世, 便得到了迅猛的发展。

在我国, 以海洋化工研究院的工程技术人员为首, 已研究、开发出了具有自主知识产权的 SPUA 技术。并通过近几年的推广应用, 取得了一些成绩。但是, 由于 SPUA 技术自身的特殊性, 目前急需完整介绍该应用技术的专著和培训教材。为推广和普及 SPUA 技术, 作者根据在国内率先开展喷涂聚脲弹性体技术研究与开发的成果和切身体会, 在参考大量国内外文献的基础上, 经过多次整理增补, 编成此书。在审稿期间, 作者获得了去美国参加第六届聚脲年会并做大会发言的机会。回国后, 及时将在美期间的收获编入到本书中, 以期能使本书具有更加丰富的知识性、新颖性和权威性。

因为是迄今为止国际上第一本关于喷涂聚脲弹性体技术的专著, 我们有幸邀请到中国工程院李俊贤院士和美国聚脲技术的发明人 Dudley J. Primeaux II 先生和第五届聚脲协会理事长 Lee Bower 先生为本书作序; 全书在编写过程中, 得到美国聚脲协会 (PDA) 和海洋化工研究院的大力支持, 作者在此一并表示衷心感谢。

全书由黄微波主编, 参加编写的有黄微波 (第 1、3、4、5、6、11 章)、王宝柱 (第 8、11 章)、陈酒姜 (第 2、6、7 章)、刘培礼 (第 3、10 章)、吕平 (第 5、7、8 章)、卢敏 (第 9、11 章)、张安智 (第 6 章)、陆璐 (第 5 章)、曾伟华 (第 3、10 章)、王剑 (第 2 章) 等; 王文英、刘东晖、辛悦胜、常栋等参与了部分写作工作; 全书最后由卢敏、陆璐、崔云霞等负责录入和校对。

鉴于作者水平有限, 书中谬误难免, 敬请读者批评指正。

黄微波

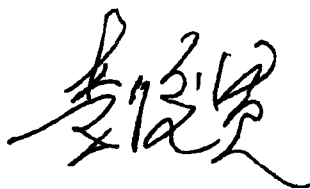
2005 年 4 月 24 日于青岛

序 言 一

喷涂聚脲弹性体技术是国际上近 10 年来,为适应环保需求而研制、开发的一种新型无溶剂、无污染的绿色施工技术,具有非常广泛的应用前景。黄微波带领的科研团队在研究、开发和应用喷涂聚脲弹性体技术方面,走在了全国的前列。该技术在他的带领下,经过几年的研究与实践,逐渐成为高分子材料与工程领域的一门新兴实用技术,日益得到我国材料界和工程界的认知和认可,并逐渐有替代传统防护与施工方式的趋势,值得大力推广和普及。

鉴于广大工程技术人员对喷涂聚脲弹性体技术的迫切需求,黄微波将他们最新的研究及应用成果汇编成书,以期作为推广和普及喷涂聚脲弹性体技术的教科书和施工培训教材。本书全面、系统地介绍了该技术的发展历程、应用领域、材料结构与性能、原材料与助剂、施工设备、底材处理、施工工艺、安全与防护等读者热切关心的问题。希望通过本书的发行,对推动我国新技术、新材料、新工艺的普及起到积极的促进作用。

中国工程院院士



2005 年 4 月 21 日于洛阳

序 言 二

自 20 世纪 80 年代初期 Texaco (即现在的 Huntsman) 公司最先开发喷涂聚脲弹性体 (SPUA) 技术以来, 纯聚脲技术已经得到了全世界的认可, 并作为一门实用技术广泛应用于涂层、衬里、防水、增强模塑以及灌封等领域。该技术能够成为涂料行业的一朵奇葩, 源自其优异的性能。无论是芳香族、脂肪族还是最新的天门冬氨酸酯聚脲, 都具有 100% 固体含量、快速固化、耐化学介质、弹性等特点。

随着海洋化工研究院早在 1995 年开始 SPUA 技术的研究和开发, 黄微波博士一直是中国聚脲技术的倡导者, 他已经成为美国聚脲协会的理事。Dudley 曾经应邀于 1998 年到海洋化工研究院讲学, 对推动聚脲技术在中国的普及起到了促进作用。今天, 黄微波带领的科研团队将他们多年的研究结果和对聚脲技术的理解编写成为专著——《喷涂聚脲弹性体技术》, 奉献给中国读者。我们聚脲工业界欢迎黄博士的书, 尊重他在这一领域取得的成就。

我们代表美国聚脲协会, 希望本书的发行会促进中国聚脲工业的发展, 传播美国聚脲协会的宗旨。

Dudley J. Primeaux II

Lee Bower

2005 年 3 月 8 日于

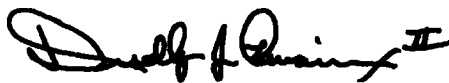
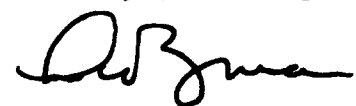
美国密西西比州比洛克西

PREFACE

Ince the introduction of spray polyurea (SPUA) by Texaco Chemical (Now Huntsman) in the early 1980's, pure polyurea technology has experienced global acceptance as a viable technology in many coating / lining, water-proofing, reinforced in-mold coating and caulk applications. This technology has gained a foothold in coatings technology due to its unique properties; 100% solids, rapid cure, good chemical resistance, elastomeric qualities and availability in both aromatic, aliphatic and polyaspartic formulations.

With MCRI's SPUA start in early 1995, Dr. Huang has been a strong proponent of polyurea, and a member of the Board of Directors of the Polyurea Development Association (PDA). In June 1998, Dudley was invited by MCRI to make a technical presentation in 1998, and which made polyurea more popular in China. Today, they edit the monograph Spray Polyurea Elastomer Technology to dedicate their experience and comprehension to Chinese readers. The SPUA industry welcomes Dr. Huang's book and respects the commitment and effort Dr. Huang has made to this technology.

On behalf of the PDA, we hope this book will promote the development of Chinese SPUA industry and spread of information conforming to the guidelines of the PDA.

2005. 3. 8 in Biloxi, MS, USA

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.1.1 关于喷涂聚氨酯、聚氨酯(脲)、聚脲的定义	2
1.1.2 关于喷涂聚氨酯、聚氨酯(脲)配方设计要点	3
1.2 国内外发展现状与趋势	5
1.2.1 国外情况	6
1.2.2 国内情况	7
1.2.3 最新进展	10
1.2.4 展望	13
主要参考文献	14
第 2 章 原材料与助剂	17
2.1 异氰酸酯	17
2.1.1 合成方法	17
2.1.2 芳香族异氰酸酯	18
2.1.3 脂肪族异氰酸酯	22
2.2 聚醚	27
2.2.1 端羟基聚醚	27
2.2.2 端氨基聚醚	31
2.3 扩链剂	37
2.3.1 芳香族二胺扩链剂	38
2.3.2 脂肪族二胺扩链剂	44
2.4 助剂	47
2.4.1 稀释剂	48
2.4.2 着色剂	49
2.4.3 分散剂	50
2.4.4 阻燃剂	50
2.4.5 流变剂	55
2.4.6 防沉降剂	57
2.4.7 填充剂	58
2.4.8 防霉剂	59
2.4.9 抗静电剂	59

2.4.10	抗氧剂和光稳定剂	61
2.4.11	偶联剂	62
2.4.12	水解稳定剂	63
2.4.13	催化剂	64
2.4.14	流平剂	67
2.4.15	消泡剂	68
主要参考文献		69
第3章 聚脲化学反应原理		71
3.1	半预聚物合成	72
3.1.1	芳香族异氰酸酯同端羟基聚醚的反应	72
3.1.2	脂肪族异氰酸酯与端氨基聚醚的反应	72
3.1.3	异氰酸酯与水分的反应	73
3.1.4	异氰酸酯的自聚反应	73
3.1.5	与氨基甲酸酯的反应	74
3.2	SPUA 材料的生成反应	74
3.2.1	半预聚物同端氨基聚醚及伯胺扩链剂的反应	74
3.2.2	半预聚物同仲氨基聚醚及仲胺扩链剂的反应	75
3.2.3	半预聚物的交联反应	75
3.2.4	半预聚物同脲的副反应	75
3.3	反应速度	76
3.3.1	活泼氢化合物结构的影响	76
3.3.2	喷涂聚脲弹性体常用氨基组分的反应活性	77
3.4	异氰酸酯结构的影响	77
3.4.1	电子效应的影响	77
3.4.2	位阻的影响	77
3.4.3	喷涂聚脲弹性体常用芳香族多异氰酸酯反应性	78
3.4.4	脂肪族喷涂聚脲弹性体常用多异氰酸酯的反应性	79
3.5	化学计算	79
3.5.1	当量	79
3.5.2	设定理论 NCO 含量的半预聚物的配方计算	80
3.5.3	B 组分配方的计算	81
主要参考文献		84
第4章 喷涂聚脲弹性体结构与性能的关系		86
4.1	芳香族 SPUA 材料	86
4.1.1	预聚物官能度	87
4.1.2	2,4'-体 MDI 含量	92

4.1.3 降低反应速度	93
4.2 脂肪族 SPUA 材料	99
4.2.1 Jeffamine® 氨基聚醚作为扩链剂	99
4.2.2 环脂肪二胺作为扩链剂	100
4.2.3 新型脂肪二胺作为扩链剂	102
4.3 聚天冬氨酸酯 SPUA 材料	109
4.3.1 物理化学特性	109
4.3.2 反应活性	110
4.3.3 材料性能	112
4.3.4 应用实例	113
主要参考文献	115
第 5 章 喷涂聚脲弹性体的性能	117
5.1 力学性能	117
5.1.1 力学强度	117
5.1.2 附着力	117
5.1.3 耐交变温度性能	119
5.1.4 耐交变压力性能	120
5.1.5 耐磨性能	121
5.1.6 耐冲击性能	122
5.1.7 耐疲劳破坏	122
5.1.8 耐 15m/s 水流冲刷 (1000h)	123
5.1.9 耐空泡腐蚀性能	123
5.2 耐受性能	124
5.2.1 耐介质性能	124
5.2.2 耐浸泡性能	126
5.2.3 户外耐老化性能	126
5.2.4 QUV 加速老化性能	127
5.2.5 耐核辐照性能	128
5.2.6 耐阴极剥离性能	129
5.2.7 耐低温性能	129
5.2.8 耐热氧老化性能	132
5.2.9 耐海洋环境性能	132
5.3 工艺参数对性能的影响	137
5.3.1 喷涂压力	137
5.3.2 喷涂温度	137
主要参考文献	138

第 6 章 喷涂设备	140
6.1 喷涂设备的基本构成	140
6.1.1 物料输送系统	142
6.1.2 物料计量系统	142
6.1.3 物料混合、雾化系统	145
6.1.4 物料清洗系统	146
6.2 主要设备商及喷涂设备介绍	147
6.2.1 Gusmer 公司喷涂设备	147
6.2.2 Graco 公司喷涂设备	161
6.2.3 Glas-Craft 公司喷涂设备	167
6.2.4 国产设备	170
6.3 小型低压喷涂设备	171
6.3.1 AST 公司的低压填缝喷涂设备	172
6.3.2 ESI 公司的 condor 系列低压喷涂设备	172
6.4 辅助设备	173
6.4.1 空压机	173
6.4.2 冷干机	174
6.4.3 喷涂施工车	175
6.4.4 常用工具、杂件及安全防护用品	180
6.4.5 B 料搅拌器	182
6.4.6 其他	183
6.5 喷涂聚脲设备工作参数	185
6.5.1 工作压力	185
6.5.2 工作温度	185
6.5.3 混合室和 PCD	186
主要参考文献	186
第 7 章 底材处理与施工工艺	188
7.1 底材处理的重要性	188
7.2 混凝土底材表面处理	189
7.2.1 混凝土设计和施工要点	190
7.2.2 混凝土常见的表面杂质和缺陷	194
7.2.3 表面杂质和缺陷的清理	197
7.2.4 表面修补	201
7.2.5 封闭底漆	203
7.2.6 表面处理后应达到的标准	204
7.2.7 混凝土中含水率的测定	205

7.2.8 两种特殊情况	207
7.3 钢材表面处理及检测方法	208
7.3.1 除油	208
7.3.2 除锈	210
7.3.3 钢材表面处理质量的评价标准和方法	215
7.4 铸铁的表面处理及检测方法	217
7.5 有色金属的表面处理	217
7.5.1 铜合金表面的化学处理	218
7.5.2 锌及锌合金表面的处理	218
7.5.3 铝合金表面的处理	218
7.6 木材的表面处理	219
7.7 塑料、橡胶、玻璃钢等低表面能材料的表面处理	220
7.7.1 表面处理的目的	220
7.7.2 表面处理的方法	221
7.8 泡沫的表面处理	222
7.8.1 EPS 泡沫的表面处理	222
7.8.2 PU (聚氨酯) 泡沫的表面处理	222
7.9 施工设计和施工工艺	223
7.9.1 施工设计	224
7.9.2 施工工艺	230
7.9.3 施工质量保证	233
主要参考文献	245
第8章 应用领域及实例	247
8.1 防腐领域	247
8.1.1 化工储罐	247
8.1.2 储罐围堰	250
8.1.3 管道防腐	252
8.1.4 跨海大桥	259
8.1.5 海岸钢结构	261
8.2 建筑领域	262
8.2.1 屋面防水	262
8.2.2 防水保温复合体系	263
8.2.3 隧道防水	268
8.2.4 工业地坪	270
8.3 影视业道具制作	273
8.4 主题公园	275

8.5	大型游乐园	277
8.5.1	水池防渗漏	277
8.5.2	混凝土看台保护	277
8.5.3	滑道等骑乘设施	279
8.6	耐磨材料	280
8.6.1	卡车耐磨衬里	280
8.6.2	矿山耐磨衬里	281
8.7	水处理设施	282
8.8	海洋及海岸设施	284
8.8.1	海上钻井平台	284
8.8.2	护舷、浮标	285
8.8.3	固体浮力材料	286
8.9	运动场地	287
8.10	机场设施	289
8.10.1	仁川国际机场	289
8.10.2	达拉斯沃思堡国际机场	290
8.10.3	纽瓦克机场	290
8.11	市政工程	292
8.11.1	人孔修复	292
8.11.2	过街天桥	293
8.11.3	停车场	293
8.11.4	公路桥梁	294
8.11.5	铁路枕木	295
8.12	废物处理	295
8.12.1	垃圾填埋	295
8.12.2	核废料处理	296
8.13	军事领域	297
8.13.1	海军舰艇	297
8.13.2	冲锋舟	298
8.13.3	军用车辆	299
8.13.4	军用防破甲材料	299
8.13.5	军用地垫	300
8.13.6	坦克防石击	301
8.13.7	运载火箭	301
	主要参考文献	301
第9章	喷涂聚脲弹性体的分析	305

9.1 概述	305
9.2 异氰酸酯	306
9.2.1 纯度	306
9.2.2 总氯含量和水解氯的测定	310
9.2.3 MDI 异构比	311
9.2.4 黏度	311
9.2.5 相对密度	312
9.3 聚合物多元醇	313
9.3.1 黏度	314
9.3.2 羟值	314
9.3.3 水分	317
9.4 端氨基聚醚	320
9.4.1 外观	320
9.4.2 色度	320
9.4.3 凝固点测定	321
9.4.4 水分	322
9.4.5 胺值的测定	323
9.5 聚脲 A 组分的分析	325
9.5.1 异氰酸酯基含量	325
9.5.2 游离异氰酸酯含量	326
9.5.3 黏度	327
9.6 聚脲 B 组分的分析	328
9.6.1 密度的测定	328
9.6.2 黏度的测定	328
9.7 聚脲弹性体性能的测试	328
9.7.1 聚脲制品的感官检验	328
9.7.2 凝胶时间的判断	329
9.7.3 附着力的测定	329
9.7.4 硬度的测定	329
9.7.5 其他常见性能参数的测定	330
主要参考文献	330
第 10 章 技术培训与安全防护	331
10.1 技术培训	331
10.1.1 聚脲的基础知识的培训	331
10.1.2 喷涂设备的培训	331
10.1.3 喷涂施工工艺的培训	332

10.1.4 喷涂时的安全防护.....	332
10.2 安全防护.....	333
10.2.1 安全施工措施.....	333
10.2.2 施工防毒.....	334
10.2.3 施工防火防爆.....	339
10.2.4 聚脲生产过程中的安全与防护.....	340
10.2.5 对有害物质的防范措施.....	342
主要参考文献.....	342
附录	344
附录1 喷涂聚脲弹性体专业术语	344
附录2 喷涂聚脲弹性体英文缩写	351
附录3 国内外喷涂聚脲弹性体主要科研生产单位及产品	353
附录4 主要原料商及代理商	358
附录5 主要喷涂设备生产商	358
附录6 常用理化性能检测方法	360
附录7 美国“聚脲发展协会”理事会成员 (2002~2004 年)	361

第 1 章 绪 论

1.1 概述

喷涂聚脲弹性体 (spray polyurea elastomer, 以下简称 SPUA) 技术是国外近 10 年来继高固体分涂料、水性涂料、辐射固化涂料、粉末涂料等低 (无) 污染涂装技术之后为适应环保需求而研制、开发的一种新型无溶剂、无污染的绿色施工技术。与传统环保型涂装技术相比 (见表 1-1), SPUA 技术具有以下优点。

① 不含催化剂, 快速固化, 可在任意曲面、斜面及垂直面上喷涂成型, 不产生流挂现象, 5s 凝胶, 1min 即可达到步行强度。

② 对水分、湿气不敏感, 施工时不受环境温度、湿度的影响。

③ 100% 固含量, 不含任何挥发性有机物 (VOC), 对环境友好。

④ 可按 1:1 体积比进行喷涂或浇注, 一次施工的厚度范围可以从数百微米到数厘米, 克服了以往多次施工的弊病。

⑤ 优异的理化性能, 如拉伸强度、伸长率、柔韧性、耐磨性、耐老化、防腐蚀等。

⑥ 具有良好的热稳定性, 可在 120℃ 下长期使用, 可承受 150℃ 的短时热冲击。

⑦ 可以像普通涂料一样, 加入各种颜料、染料, 制成不同颜色的制品。

⑧ 配方体系任意可调, 手感从软橡皮 (邵尔 A30) 到硬弹性体 (邵尔 D65)。

⑨ 原形再现性好, 涂层连续、致密、无接缝、无针孔, 美观实用。

⑩ 使用成套设备, 施工方便, 效率极高; 一次施工即可达到设计厚度要求, 克服了以往多层施工的弊病。

表 1-1 环保型涂装技术的比较

项 目 \ 类 别	高固体分涂料	水性涂料	UV 涂料	粉末涂料	SPUA
VOC 含量/(g/L)	50~150	0~150	0	0	0
施工方法	常规	常规	新型	新型	新型
防腐性能	好	一般	一般	优秀	优秀
适用底材	不限	不限	木材为主	金属	不限
施工环境	不限	>0℃	厂房内	厂房内	不限
一次成膜厚度/μm	<150	<100	<50	<800	无限制

由此可见,SPUA 技术是一种新型“万能”(国外称之为 versatile)涂装技术,它集塑料、橡胶、涂料、玻璃钢多种功能于一身,全面突破了传统环保型涂装技术的局限。因此,该技术一问世,便得到了迅猛发展。根据美国聚脲发展协会(PDA)的统计,2002 年全球 SPUA 材料的产量为 1.13 万吨,销售额为 7500 万美元(折合人民币 55~60 元/kg)。其中北美地区占 85%,亚太地区占 10%,欧洲占 4%,其他国家和地区占 1%。在应用领域中,混凝土保护占 60%,皮卡车耐磨衬里占 15%,钢结构防腐蚀占 10%,屋面防水保温占 10%,其他(例如影视道具、建筑装潢、浮力材料、水上娱乐等)占 10%。中国 SPUA 材料的发展也非常快,产量从 2000 年的 20~30t 迅速增长到 2004 年的 2000t。

1.1.1 关于喷涂聚氨酯、聚氨酯(脲)、聚脲的定义

早期对喷涂聚氨酯、聚氨酯(脲)、聚脲的定义比较含混,即将树脂组分(简称 R 或 B 组分)中端氨基树脂和端氨基扩链剂含量在 80%以上的体系称为聚脲,将 R 组分中端羟基树脂和端羟基扩链剂含量在 80%以上的体系称为聚氨酯,介于两者之间的称为聚氨酯(脲)或杂合体。

随着 SPUA 技术的发展,其定义也越来越清晰。最近美国聚脲发展协会对喷涂聚氨酯、聚氨酯(脲)、聚脲的定义如下。

(1) 喷涂聚氨酯 由异氰酸酯组分(简称 A 组分)与树脂组分(简称 R 或 B 组分)反应生成的一种弹性体物质。异氰酸酯既可以是芳香族的,也可以是脂肪族的。其中的 A 组分可以是单体、聚合体、异氰酸酯的衍生物、预聚物和半预聚物;预聚物和半预聚物是由端羟基化合物与异氰酸酯反应制得的。其中的 R 组分必须是由端羟基树脂(例如,二元醇、三元醇、多羟基聚合物多元醇等)和端羟基(芳香族或脂肪族)扩链剂组成,在端羟基树脂中,必须含有用于提高反应活性的催化剂。

(2) 喷涂聚氨酯(脲) 也叫杂化物(hybrid),它是由异氰酸酯组分(简称 A 组分)与树脂组分(简称 R 组分)反应生成的一种弹性体物质。异氰酸酯既可以是芳香族的,也可以是脂肪族的。其中的 A 组分可以是单体、聚合体、异氰酸酯的衍生物、预聚物和半预聚物;预聚物和半预聚物是由端氨基或者端羟基化合物与异氰酸酯反应制得的。其中的 R 组分既可以是端羟基树脂,也可以是由端氨基树脂和端氨基扩链剂组成,在树脂组分中,可以含有用于提高反应活性的催化剂。

(3) 喷涂聚脲 是由异氰酸酯组分(简称 A 组分)与氨基化合物组分(简称 R 组分)反应生成的一种弹性体物质。异氰酸酯既可以是芳香族的,也可以是脂肪族的。其中的 A 组分可以是单体、聚合体、异氰酸酯的衍生物、预聚物和半预聚物。预聚物和半预聚物是由端氨基或者端羟基化合物与异氰酸酯反应制