

关于聚脲热点问题的探讨

王宝柱 刘培礼

(青岛佳联化工新材料有限公司, 青岛, 266023)

摘要: 本文简要回顾了聚脲技术的发展史, 明确了聚脲的定义, 并详尽阐述了聚脲和聚氨酯(脲)的物理性能和施工性能对比。理论和实践证明, 二者系出同门, 性能相似且各有所长, 只有正确认识和使用它们才能确保工程质量。

关键词: 聚脲 聚氨酯(脲) 物理性能 施工性能

1 概述

十几年前, 聚脲在中国工程界是一个生僻的字眼。不仅防水专家和防腐专家, 就是化学界的人士对聚脲也知之甚少。从 1998 年中国第一个聚脲配方在海洋化工研究院喷涂成功到 2007 年聚脲在奥运场馆、京津高铁等国家重点工程中应用, 中国的聚脲事业经历了一个艰难曲折但迅速发展的历程。

正所谓“十年磨一剑”, 在过去的十年中, 聚脲从一项默默无闻、鲜为人知的技术成为今天防水行业和防腐行业众所周知的新型技术, 得益于聚脲材料本身卓越的物理性能和快捷的施工性能, 同时也凝聚了中国第一代聚脲工作者的心血和汗水。

2008 年末, 聚脲防水技术即将应用于京沪高铁的消息得到官方证实。2009 年, 聚脲成为防水行业最热门的话题, 国内知名防水企业都迅速行动起来, 积极备战京沪高铁, 聚脲技术在中国达到了前所未有的高潮。

在国家标准《喷涂聚脲防水涂料》和《京沪高速铁路桥梁混凝土桥面喷涂聚脲防水层暂行技术条件》制定过程中, 聚脲界人士对聚脲的定义产生了严重的分歧。国家标准已于 2009 年 5 月 25 日发布, 京沪高铁暂行技术条件也已经审批, 但纯聚脲和半聚脲之争不仅没有停止, 反而大有愈演愈烈之势, 甚至出现了“半聚脲不是聚脲”和“半聚脲是假冒伪劣产品”的论点。

众所周知, 奥运场馆、京津高铁、北京南站、国家大剧院、毛主席纪念堂等国家重点工程使用的全部是半聚脲。若认为半聚脲不是聚脲的一种, 则中国的聚脲实际用量不足一万吨, 无论厂家还是用量都少得可怜, 更没有轰轰烈烈成立各类聚脲协会的必要性。

此外, 喷涂聚脲防水涂料是一项科技含量很高的现场施工技术, 在材料性能、配套方案、底材处理、喷涂设备等方面与以往的防水技术相去甚远, 在施工经常遇到针孔、鼓泡、分层等问题。只有正确认识并处理好这些难题, 才能真正发挥聚脲技术的优势, 为我国的防水防腐事业留下一批令世人和后人称道的优质工程。

本文将对聚脲行业的热点问题进行详尽的阐述。这些观点是我们十几年聚脲实践工作的总结, 希望本文能起到抛砖引玉的作用, 欢迎聚脲界同仁不吝赐教。

2 聚脲发展史

众所周知, 聚氨酯的历史远比聚脲要悠久。早在 1937 年, 德国法本公司(I. G. Farben, Bayer 公司的前身)的奥托拜尔博士将异氰酸酯用于聚氨酯的合成, 得到了纤维和弹性体, 是国际上公认的聚氨酯技术的起源。

其实, 最早的聚脲文献也可以追溯到 1948 年, 作者 Hill, R. 和 Walker, E.E. 在实验室对聚酯、线性聚乙烯、聚氨酯、聚酰亚胺和聚脲进行了系统的评价。结果发现: 聚脲具有优异的热稳定性和更高的熔点。二十世纪七十年代, 美国 Jefferson Chemical Company 的专利产品端氨基聚醚 Jeffamine 问世, 该产品最初主要用作环氧树脂的固化剂, 它的出现为聚脲技术的工业化提供了关键原材料。二十世纪八十年代, 德国 Bayer 公司和美国 Texaco 公司开展了聚脲反应注射成型(RIM)技术的研究并很快工业化。在 RIM 技术的基础之上, 1986 年 6 月 10 日, 喷涂聚脲弹性体技术由美国 Texaco 公司的化学家 Dudley J. Primeaux II 及其技术团队在 Austin 实验室研发成功^[1], 该技术能商业化的技术关键是原材料端氨基聚醚和美国 Gusmer 公司最新研制生产的聚脲喷涂

机。

1991年,喷涂聚脲技术在北美商业化,主要应用领域包括混凝土防水、钢结构防腐和皮卡车耐磨等。鉴于喷涂聚脲技术的诸多优势,成为涂装技术的一次革命性飞跃,其优良的物理性能和快捷的施工性能使该技术受到全世界的广泛关注并迅速发展起来。

在中国,海洋化工研究院于1995年开展喷涂弹性体技术的前期探索研究,并于1997年4月引进了美国Gusmer公司最新设计制造的H-3500喷涂机,以黄微波为首的研发团队于1998年9月研发成功具有自主知识产权的聚脲配方体系并申请了多项发明专利^[2]。

随后,江苏省化工研究所、烟台华特、湖南湘江、广州秀珀等公司纷纷投入到聚脲的研制中。2000年以后,美国SPI公司、美国纽科、韩国一山、美国宝莱、美国联合涂料、美国顺缔等公司也陆续在国内销售聚脲。与此同时,美国Huntsman公司、德国Bayer公司、德国BASF公司、美国陶氏等化工巨头也在国内设立代理商,中国的聚脲市场呈现出百花齐放、欣欣向荣的大好局面^[3,4]。

3 聚脲的定义

关于聚脲的定义一直存在一定的争议,不仅在中国,在世界范围内同样存在很大的分歧。目前,美国聚脲协会(PDA)力推纯聚脲,欧洲的知名化学公司则更青睐聚氨酯,即使是聚氨酯(脲),他们也称之为改性聚氨酯。其实,PDA对聚脲的定义也经历了一个演变的过程,以前按80/20原则分类,即将树脂组份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;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;介于两者之间的体系称为聚氨酯(脲)或杂合体(hybrid)。

由于早期对聚脲的定义比较含混,而且含量很难鉴定,后来PDA将聚脲定义为树脂组份必须是由端氨基树脂和/或端氨基扩链剂组成,不得含有任何羟基成分和催化剂,但可以含有便于颜料分散的助剂。

应该说这个定义在表征聚脲的化学成分方面是比较科学的。但不知从何时起,聚脲在市场上变成了铺天盖地的纯聚脲,这是违背客观事实的错误称谓。因为目前世界上根本不存在商业化的纯聚脲。真正的纯聚脲,其异氰酸酯组份必须是由异氰酸酯和端氨基聚醚反应生成的半预聚体,同时树脂组份必须是由端氨基树脂和端氨基扩链剂组成。由于端氨基聚醚与异氰酸酯的化学反应速度太快很难控制,在合成半预聚体时需要低温和高速搅拌等条件,而且端氨基聚醚不仅价格昂贵,它对湿气不敏感的优势在工厂的反应釜内也体现不出来。因此,这种由端氨基聚醚制备的半预聚体只停留在实验室阶段,并没有商业化,在今后很长时期内也没有商业化的必要。所以纯聚脲虽然是客观存在的,但目前市场上大量销售的所谓“纯聚脲”并不是真正的“纯”聚脲。

理论计算表明:目前市场上的纯聚脲其脲基含量约为80—90%,还包含了10—20%的氨基甲酸酯键;而半聚脲的脲基含量也高达为70—80%。也就是说,纯聚脲其实并不纯。纯聚脲和半聚脲只是一个口语化的称呼,极易引起业外人士的误解和歧义,其化学名称应为聚脲和聚氨酯(脲)。

其实,聚脲本身也是聚氨酯的一种,要绝对地分开是很难的。美国防护涂料协会(SSPC)有60年历史,会员7000多家,是世界上最权威的混凝土防护标准的制定单位之一。该协会有一篇世界上唯一的关于脂肪族聚脲的技术标准SSPC-Paint 39《Two-Component Aliphatic Polyurea Topcoat Fast or Moderate Drying, Performance-Based》,也是按产品的技术性能来划分的,并明确规定本标准的聚脲包含了聚氨酯(脲)。我国在聚脲标准方面走在了世界前列,继化工行业标准HG/T3831-2007《喷涂聚脲防护材料》之后,国家标准GB/T23446-2009《喷涂聚脲防水涂料》已经发布。本标准的参编单位有30多家,是国内聚脲行业的专家多次讨论的结果。最后国家标准在定稿时也是以技术指标区分的,包含了聚脲和聚氨酯(脲),这与国际标准是一致的。

总之,我们强烈呼吁尽快停止这些无意义的称谓之争,按产品的性能来分类,承认聚氨酯(脲)在聚脲家族中的合法身份,以便发挥它们各自的优势更好地为顾客服务^[5]。

4 物理性能

聚脲在化学上是聚氨酯家族的一员。其关键原材料端氨基聚醚是以相应的聚醚多元醇为原料,通过对末端羟基进行氨基化处理而得到的。由于端氨基聚醚的合成过程中不改变分子的主

链，只发生末端官能团的改换，所以从结构上看，端氨基聚醚与相应的端羟基聚醚主链并无差异，两者的性质也基本相似^[6]。

在相邻的双氢键作用下，脲键的极性要比氨基甲酸酯基强的多。因此，聚脲结构中分子间的作用力比聚氨酯更强，硬段和软段的微相分离更加明显，聚合物中硬段区域的熔融温度比起聚氨酯结构也更高。对比以聚醚多元醇为主制备的聚氨酯和端氨基聚醚生成的聚脲体系，则聚脲的耐热性能明显优于聚氨酯，而且部分物理性能优于聚氨酯，如强度高、硬度高，但弹性变差、伸长率下降。

事实上，能用于芳香族聚脲体系的商业化的端氨基聚醚只有D-2000和T-5000两种，而且T-5000的用量一般不超过10%，加上扩链剂只有二乙基甲苯二胺（DETDA）、二甲硫基甲苯二胺（DMTDA）和N，N'-二烷基甲基二胺（UNILINK[®]4200）可以选择，所以聚脲体系的配方可调节范围很小，所需的研发技术水平相对较低。

而聚氨酯（脲）体系不但继承了聚脲的部分优点，而且可以广泛使用高性能的羟基化合物进行改性，如引入聚四氢呋喃醚多元醇可大幅度提高耐磨性，引入聚端羟基丁二烯可以提高耐水性，引入聚硫橡胶可以提高耐化学介质性能等。像SSPC的技术标准一样，若允许在树脂组分中采用部分高性能多元醇来替代部分氨基聚醚对提高综合性能是有益的。

上百种原材料使聚氨酯（脲）体系具有丰富的性能调节空间，从而可以获得性能优异、应用广泛的防护材料，但对配方设计人员提出了更高的要求，不仅要提高材料本身的性能，同时要解决体系在高湿环境下易发泡的难题。

总之，对用户和施工商来说，正确理解聚脲和聚氨酯（脲）之间的不同是十分重要的。它们都有各自的特性、优点和缺点。只有在实际应用中选择与之相匹配的合适的材料，才能最大限度地发挥防护效果^[7]。

5 施工性能

喷涂聚脲技术具有优异的施工性能，这是该技术问世后能迅速发展的原因之一。其中，快速固化和对湿气不敏感是聚脲技术最突出的施工优势。

聚脲的固化速度极快，这是基于端氨基聚醚和异氰酸酯的快速反应速度。与水相比，端氨基聚醚与异氰酸酯的反应速度要快约1000倍，因而喷涂聚脲弹性体在施工时受环境湿度的影响很小，材料的物理性能稳定，不易产生发泡的倾向。这是聚脲体系本身固有的特点，因此聚脲体系的配方设计简单，易生产，易施工。

而喷涂聚氨酯（脲）弹性体中聚醚多元醇的反应速度与空气中的水相当，二者之间在高湿环境下会产生强烈的竞争反应。一旦水参与反应会生成二氧化碳，产生材料发泡现象导致物理性能降低。因此，聚氨酯（脲）体系的配方研发难度大，设计师必须解决发泡问题。所幸的是国内大多数厂家已经基本解决了聚氨酯（脲）易发泡的难题，在工程应用中取得了很好的应用业绩。部分聚脲工程中出现的针孔、变色、鼓泡等问题并非是因为聚氨酯（脲）体系本身造成的，与底材处理和施工水平直接相关。

优点和缺点在不同的条件下是互相转换的，比如聚脲快速固化的优点在实际应用中会带来诸多不利因素。首先是对底材的浸润时间短，附着力差，凝胶时间小于5秒的聚脲体系尤其明显。实际上，无论在混凝土和或金属基材上，弹性聚脲体系必须使用配套的底层处理剂以提高附着力。其次，聚脲快速的反应导致集中放热，在涂层中产生了很大的内应力，在后期使用过程中容易导致收缩、卷曲甚至脱落。第三，反应太快导致层间附着力下降，极易产生分层现象。第四，聚脲反应快导致表观质量下降，易产生橘皮状，虽然反应速度较慢的仲胺基聚醚已经商业化，但价格昂贵很难大规模应用。因此，适当降低聚脲体系的反应速度成为当今国内外聚脲研究的一个热点问题^[8]。

聚脲的快速固化和对水不敏感性可以使它在水上或冰上喷涂固化成型，对材料自身的物理性能影响小，这是不争的事实。但把它理解成聚脲可以在潮湿界面上工程应用是片面的，因为水会对附着力造成致命的影响。在实验室阶段，在小块潮湿混凝土上可以通过环氧类渗透型底漆来提高聚脲与潮湿界面的附着力，实测值可以达到2MPa以上。但在实际工程中，基材内大量的水分在受热后蒸发变成水蒸气，体积扩大1700倍，体积膨胀会导致聚脲涂层大面积鼓泡甚至脱落。因此，对需要长期使用的外露型防护工程，聚脲不宜在潮湿基材上施工。

6 耐老化性能

聚脲问世的初期，人们对其耐老化性能夸大其词。十几年的实际应用表明：传统的芳香族聚脲的耐老化性能并不突出，不适宜用于长期外露的场合。这一点在理论上也可以找到依据，由化学工业出版社出版山西化工研究所主编的《聚氨酯弹性体》一书是聚氨酯弹性体行业公认的最权威著作，发行已有十多年。该书第 107 页的《表 4-1 聚氨酯各种基团的内聚能、摩尔体积对性能影响》中提到脲基的耐候性差，而氨基甲酸酯基的耐候性优，说明聚氨酯的耐候性比聚脲好。该书第 116 页对聚氨酯弹性体结构中各种基团的水解稳定性进行了排序：丁二烯>醚基>氨基甲酸酯基>脲基>缩二脲基>脲基甲酸酯基>酯基，说明聚氨酯的耐水解性比聚脲好。

从分子结构上进行理论分析，聚氨酯含有大量的 C-O 键，其化学键能为 351.5 kJ/mol，而聚脲含有大量的 C-N 键，其化学键能仅为 291.6 kJ/mol。所以在户外紫外光照射下，脲键更容易断裂，聚脲的耐紫外光照射性能并不比聚氨酯强。

综上所述，从化学结构方面分析，聚脲耐候性不如聚氨酯。但聚脲不含催化剂，在耐催化降解方面优于聚氨酯。总体来说，聚脲与聚氨酯的耐老化性能基本相当，其差异主要源自原材料不同和配方设计水平。

美国聚脲界在实际应用过程中也逐渐认识到芳香族聚脲耐老化性能的不足，并在工程中采用了脂肪族聚脲或聚天氨酸酯聚脲作为面层的方案。脂肪族聚脲的耐候性远优于芳香族体系，这是没有争议的事实。根据国外的加速试验，芳香族聚脲耐 3800 小时的紫外光老化后，主要性能保持率大于 80%，而脂肪族聚脲则更优越，耐 6000 小时的紫外老化后，其主要性能保持率仍大于 90%^[9]。

对于长期在户外曝露的聚脲防护工程，建议底层采用芳香族聚脲，厚度约为总厚度的 75%，而面层可采用脂肪族聚脲、聚天氨酸酯聚脲或其他耐候性能面漆，如脂肪族聚氨酯、氟碳或聚硅氧烷等，厚度约为总厚度的 25%。并且面漆应该具有一定弹性，以防开裂失去防护效果。国外大量的工程实践证明：以上复合防护体系是一种耐久性好、成本相对较低的最佳配套方案。

7 结论

任何事物都是一分为二的，任何材料都有优缺点，聚脲和聚氨酯（脲）也各有所长。实践证明，聚氨酯（脲）作为聚脲家族中的一员，既不是假冒产品，更不是伪劣产品，无论是物理性能还是工程用量在中国都取得了令人瞩目的成绩。只有客观评价并正确认识它们的优点和不足之处，才能扬长避短，充分发挥它们的技术优势，为实现长效、可靠的优质工程打下坚实的基础。

参考文献

1. Dudley J. Primeaux II, Polyurea Elastomer Technology: History, Chemistry & Basic Formulating Techniques, www.polyurea.com
2. 黄微波主编，喷涂聚脲弹性体技术，化学工业出版社，2005.7，北京
3. 王宝柱，刘培礼，刘东晖，张安智，喷涂聚脲防水材料，全国第十次防水材料技术交流大会，2008 贵阳，83~88
4. 王宝柱，刘培礼，刘东晖，张安智，胡松霞，喷涂聚脲超重防腐材料及其应用，第三届国际海洋与重防腐涂料及涂装技术研讨会，2008 南京，160~163
5. 陈迺昌，喷涂聚脲技术在国内外的的发展，全国第十一次防水材料技术交流大会，2009，深圳，409~413
6. 郁维铭，聚氨酯及聚脲防水涂料技术综述，中国建筑防水 2009 年增刊，80~85
7. Tim Kenworthy, 100% solids polyurethane and polyurea: A comparison of properties and uses, The Journal of Protective Coatings and Linings, May 2003, 58~61
8. 刘培礼，胡松霞，王宝柱，崔洪犁. 慢速喷涂聚脲弹性体的研究进展，聚氨酯工业. 2008 (3); 14~17
9. Primeaux D J. 100% Solids Aliphatic Spray Polyurea Elastomer Systems. Journal of Elastomers and Plastics, Vol 24, Oct 1992, 323~336