

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.10.007

喷涂聚脲弹性体技术及其在军事领域的应用

翟文¹, 陈强¹, 甄建军¹, 胡文阁¹, 陈青香¹, 唐志勇²

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031 2. 济南普恩聚氨酯有限公司, 济南 250032)

摘要: 从喷涂聚脲弹性体(SPUAE)及其技术的化学原理、发展简史、材料性能特点、应用领域等方面,较系统、全面地介绍了该弹性体技术的发展过程,并重点介绍了SPUAE技术在军事领域的应用前景。

关键词: 喷涂; 聚脲; 聚氨酯; 弹性体

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)10-0028-05

Spray Polyurea Elastomer Technology and Its Application in Military Field

Zhai Wen¹, Chen Qiang¹, Zhen Jianjun¹, Hu Wenge¹, Chen Qingxiang¹, Tang Zhiyong²

(1. CNGC Institute 53, Jinan 250031, China; 2. Jinan Puen Polyurethane Co., Ltd., Jinan 250032, China)

Abstract: The technology development process of spray polyurea elastomer (SPUAE) and its technology was introduced more systematically and comprehensively from chemical principles, development history, material performance and application areas etc. And its technology applications in the military field was outlooked.

Keywords: spraying; polyurea; polyurethanes; elastomer

钢结构的腐蚀问题遍及各行各业,钢结构因腐蚀而造成的破坏给国民经济带来了巨大经济损失。在军事领域也面临这一问题的困扰,如两栖装甲车辆在行驶过程中,其底盘极易受到凹凸不平的路面以及卷起的尖锐石子、沙粒的冲击和磨损;舰船、潜艇、抢滩冲锋舟等会因撞击暗礁和海岸造成破损,再加上受到沼泽、沿海滩涂、海水等湿热、盐雾环境和海水介质的腐蚀,造成装甲底盘和船体的损坏。使用防腐材料是防止金属腐蚀的重要措施之一,传统的防腐材料有环氧树脂、聚氨酯弹性体、橡胶、塑料、乙烯基酯等,但这些材料的耐磨性和耐冲击性较差,无法耐受沙石路面磨损、冲击以及长期的海水冲刷、腐蚀,常常出现涂层磨损脱落现象,而且施工复杂、污染环境,已不能满足军事车辆、潜艇和舰船防腐与防护的要求。另外,沙石、海浪击打底甲和船体产生的噪声也是主要噪声源之一,而喷涂阻尼弹性体是降低该噪声的主要技术途径。

喷涂聚脲弹性体(SPUAE)技术是20世纪80年代开发的一种新型环保防腐技术,它的出现为防腐界提供了一种全新的材料和技术,该材料具有力学性能优异、耐磨、抗腐蚀、抗冲击等优点,集防腐、防护、减震降噪于一身,而且具有固化速度快、施工便捷、涂膜厚、立面连续喷涂不出现流淌现象、无毒无污染等优点,应用前景十分广阔,笔者重点介绍

SPUAE技术在军事领域的应用。

1 SPUAE的化学原理及结构特征

1.1 化学原理

聚脲化学反应原理是以异氰酸酯的化学反应为基础的。异氰酸酯的化学反应原理可从—NCO基的电子结构来理解,即—NCO基具有如下的电子共振结构:



由上述共振结构可知:—NCO基团中带正电荷的C原子易受亲核试剂攻击,发生亲核加成反应。带负电荷的N原子和O原子易受亲电试剂的攻击,发生亲电加成反应。N原子的电负性为3.0, O原子的电负性为3.5。因此,在结构上含有活泼氢的化合物,如醇、胺、酚、酰胺、羧酸等均会与异氰酸酯发生亲核加成反应。喷涂SPUAE由A、B两组分组成,二异氰酸酯(MDI及其改性物)、低聚物多元醇、胺扩链剂和端氨基聚醚是SPUAE最基本的原料。

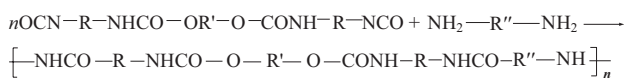
A组分是由过量的芳香族异氰酸酯同端羟基聚醚反应生成半预聚物。

B两组分是由端氨基聚醚、扩链剂、交联剂和助剂构成的组合物。

A、B两组分反应生成聚脲的化学反应式如下:

联系人: 翟文, 研究员, 主要从事高分子弹性体研发工作

收稿日期: 2012-08-02



由以上反应可知,聚脲反应的实质是半预聚物与氨基聚醚及胺类扩链剂的反应。由于氨基聚醚活性很高以及N原子的碱性,反应不需要催化剂就在极短的时间内固化成型,从而有效地克服SPUAE弹性体在施工过程中,因环境温度和湿度的影响而发泡,造成材料性能急剧下降的致命缺点^[1]。

1.2 结构特征

SPUAE 化学结构的特征是其大分子主链中含有图1所示重复的脲基链段。

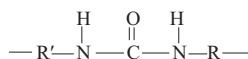


图1 脲基

聚脲大分子主链是由玻璃化转变温度(T_g)低于室温的柔性(软)链段和 T_g 高于室温的刚性(硬)链段嵌段而成的。异氰酸酯构成硬链段,低聚物多元醇(如聚醚)构成软链段,软链段占的比例比较大,为50%~90%,硬链段占10%~50%^[1]。由于硬链段的极性很强,相互间引力大,硬链段和软链段在热力学上具有自发分离的倾向,即不兼容性。所以硬链段容易聚集一起,形成许多微区,分布于软链段中,此现象叫微相分离^[2]。微相分离是聚氨酯/SPUAE 物理结构的特征。SPUAE 的物性不仅与化学结构有关,而且与微相分离的程度有关。

1.3 合成及喷涂工艺流程

SPUAE 的合成及喷涂工艺流程见图2。

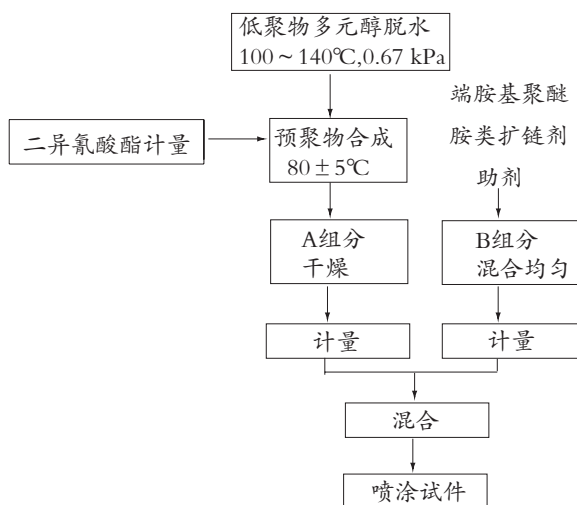


图2 SPUAE 的合成及喷涂工艺流程

1.4 合成及喷涂设备

(1) 半预聚物合成仪器

由于合成实验要求在氮气保护下进行,同时反

应前需要对聚醚多元醇组分进行真空抽湿处理,所以合成试验需要如下设备:烧瓶、真空泵、氮气瓶、回流管、尾接管、控温仪、电加热套(或红外灯)、水浴、搅拌加热台等。

(2) 喷涂设备

喷涂聚脲反应体系由两个化学活性极高的组分组成,混合后快速反应造成黏度迅速增大,如果没有适当的输送、计量、混合、雾化和清洗设备,这一反应将是无法控制的,所以喷涂聚脲工艺需要有专业的喷涂设备,这一点不同于以往的普通弹性体施工。专业化喷涂设备包括:物料输送、计量设备,统称主机;混合、雾化和清洗设备,统称喷枪。

2 SPUAE 发展简史

SPUAE 技术是在聚氨酯反应注射成型(RIM)技术的基础上发展起来的。它继承了RIM技术的撞击混合原理,而突破了RIM必须使用模具的局限性,将瞬间固化、高速反应的特点扩展到一个全新的领域,极大地丰富了聚氨酯(脲)的应用范围。20世纪80年代中期,Texaco(即现在的Huntsman)公司在化学家Dudley J. Primeaux II的带领下,率先研发成功SPUAE技术,并于1989年首次发表了研究论文,引起轰动^[3]。1991年该技术在北美地区投入商业应用,并立即显示出其优异的综合性能,受到用户欢迎。澳大利亚于1993年引进该技术,日本和韩国也分别于1995年和1997年引进该技术,并相继投入商业应用。目前,SPUAE技术在国外已得到广泛的应用,应用范围涉及化工防腐、建筑、舰船、水利、交通、机械、矿山耐磨、军事装备等领域^[4]。

3 SPUAE 的主要性能及耐介质性

3.1 主要性能指标

SPUAE 的主要性能指标见表1。

表1 SPUAE 的主要性能

项目	性能指标
拉伸强度 / MPa	5~27.5
断裂伸长率 / %	50~1000
撕裂强度 / KN·m ⁻¹	12~95
与钢、铝材粘接强度 / MPa	≥8.0
与水泥粘接强度 / MPa	水泥破坏
与玻璃钢粘接强度 / MPa	玻璃钢分层破坏
硬度(邵氏A)	A30~D65
摩擦系数	0.35~0.76
阿克隆磨耗 / cm ³ ·(1.61 km) ⁻¹	≤250
耐候性能	紫外加速老化试验3000 h后 无可见失效现象

3.2 耐介质性

SPUAE 的耐介质性能十分突出,除二甲基甲酰

胺、二氯甲烷、氢氟酸、浓硫酸、浓硝酸、浓磷酸等强溶解、强腐蚀介质外,它可耐受绝大部分腐蚀介质的长期浸泡,详见表2^[5]。

表2 SPUAE的耐介质性能

介质名称	浸泡结果	介质名称	浸泡结果
醋酸(10%)	良好	硝酸铵	良好
盐酸(10%)	良好	汽油	良好
硫酸(20%)	良好	柴油	良好
磷酸(10%)	良好	煤油	良好
柠檬酸	良好	矿物油	良好
乳酸	良好、轻微变色	液压油	良好
氢氧化钠(20%)	良好、	防冻液(50%乙醇)	良好
氢氧化钠(50%)	良好、轻微变色	二甲苯	良好、轻微变色
氢氧化钾(10%)	良好	正己烷	良好
氢氧化钾(20%)	良好、轻微变色	异丙醇	良好
氨水(20%)	良好	饱和盐水	良好

4 SPUAE 技术的优点

SPUAE 技术是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,与传统的低(或无)污染涂装及喷涂聚氨酯技术相比,SPUAE 技术具有以下优点:

(1) 不含催化剂,反应活性高、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,3~5 s 凝胶,30 min 达步行强度;

(2) 对水分、湿气不敏感,施工时几乎不受环境温度、湿度的影响。耐低温及高温稳定性好,可在-45~150℃下长期使用;

(3) 100% 固含量,无有机物挥发、无毒;

(4) 以1:1体积比进行喷涂,可一次施工达到厚度要求,施工周期短、效率高;

(5) 优异的物理、力学性能,如抗拉强度、撕裂强度、冲击强度、延伸率、耐磨性等,以及优异的低温柔韧性。配方体系可调,手感从软橡皮(邵 A30)到硬弹性体(邵 D65),既有塑料的高强度,又有橡胶的高弹性;

(6) 优异的装饰、防腐、耐老化、耐候等功能。可在大部分腐蚀介质如酸、碱、盐及海水等中长期浸泡,是优异的重防腐材料。脂肪族聚脲不受紫外线侵蚀,不易变黄。芳香族聚脲虽泛黄,但无粉化和开裂,可长期使用。耐冷热冲击及风雨霜雪的交变冲击;

(7) 对金属、非金属底材均有极强附着力,如钢、铝、钢筋水泥、木材、复合材料(玻璃钢)、聚氨酯泡沫等;

使用成套设备进行喷涂,可现场施工、快速固化、生产效率高。用 Greco/Gusmer 公司的

REACTOR H-XP3 设备,每分钟最高可喷涂厚1 mm 的弹性体 10 m²。弹性体表面光滑、连续无缝。调节工艺参数,亦可得到橘皮状防滑表面^[6-8]。

5 SPUAE 及喷涂技术在军事上的应用

5.1 军用车辆

在美国和欧洲,聚脲材料已成功应用于坦克、装甲车、越野车等军用车辆的底部及车身外部。与传统聚氯乙烯塑料防护涂层相比,SPUAE 不需要加热设备,可在常温下快速固化,此外,由于 SPUAE 不仅具有较高的力学强度和耐冲击性,而且具有优良的柔韧性、弹性和耐腐蚀性,可以有效地提高车辆底盘和车身的抗石块冲击和海水腐蚀能力。另外,聚脲材料还可以作为防破甲材料。相关数据证明,SPUAE 具有较高的吸能性,与车辆底部复合装甲相结合,可以有效地抵御破甲射流侵彻,起到较好的防破甲作用,降低破甲型反坦克地雷爆轰波及爆炸物碎片对车辆底部的破坏。此外,聚脲材料还可用于军用车辆的内表面及车内地板表面,起到耐磨、防腐、装饰作用,同时可以减少车体振动、降低车内噪声,提高车辆的舒适性。

5.2 水面舰艇及冲锋舟

舰船、潜艇、抢滩冲锋舟等会因撞击暗礁和海岸造成防腐保护涂层的破损,再加上受到沼泽、沿海滩涂、海水等湿热、烟雾环境和海水介质的腐蚀,进而造成船体的损坏。据美国海军实验室统计,舰船维修的一半时间花费在船体的维护上。为降低舰船维护和腐蚀控制的成本,由海军研究部发起,并在海军水面系统指挥中心技术转化部的领导下,海军研究实验室开发了快速固化 SPUAE 保护层,1999 年开始应用到舰艇上。具体应用部位包括舵板、舰艇内部舱室、潜艇上甲板防滑等,通过使用证明,相对于传统的环氧、丙烯酸、乙烯基树脂和聚氯乙烯,SPUAE 不仅具有优异的防腐蚀效果,还具有突出的抗冲击磨损性能,在防腐效果和使用寿命上得到大大提高,而且还具有无污染、快速固化等优点,从而在舰船防腐上得到了迅速的推广应用^[9]。

水的摩擦阻力是影响水面舰艇航速的主要因素之一。若在船体外壁水线以下部位涂敷一层减阻弹性体,可有效地减少航行阻力,提高航速,从而提高战斗力。减阻弹性体还可用于各类民用船舶,既提高了航速又降低动力消耗,在体育比赛的赛艇等领域也有广泛的应用。

冲锋舟作为作战先头部队之一,在登陆抢滩、

抗洪救援等任务中发挥着重要作用,目前的冲锋舟大多是采用玻璃钢材料制成,坚固耐用。但玻璃钢材料耐磨性差,在实战演习和实际应用过程中,冲锋舟的底部很容易被磨损,而且磨损后很难修复,影响了部队的综合作战能力。聚脲材料具有良好的耐磨性,可喷涂在玻璃钢艇的底部,起到耐磨、防划伤等作用,减少了装备的维修周期和费用,提高战斗力。

5.3 潜艇与鱼雷

(1) 仿生减阻材料

潜艇、鱼雷等水下航行器在海洋中航行时,由于速度和压力脉动形成流体阻力,导致航速和水下航行器的作战性能降低。表面弹性体减阻技术是减小流体阻力,提高航行器性能的技术途径之一。以往减阻材料使用的PVC增塑、弹性乳胶或贴片的方法,都只能作为实验室研究或者测试阶段的临时性、短暂包敷用途,不具备长期应用于水下航行器表面的力学性能要求和施工手段;尤其在施工的成膜工艺上,通常的涂层施工工艺只能实现每道厚度在 $50 \sim 60 \mu\text{m}$,干燥速度慢,难以满足柔性面减阻涂层对厚度达毫米级的苛刻要求;同时,在仰面及垂直壁面施工时,还存在严重的流淌、下垂等缺陷。而利用SPUAE技术可以调节材料硬度、弹性和伸长率的特性,制成具有海豚表皮及皮下脂肪组织力学特性的SPUAE复合柔性减阻涂层,应用在水下运动物体表面,能够降低流体阻力和水动力噪声。该弹性体具有无毒、无味、易于成型、致密等特点,在水流速度为 4 m/s 时,柔性表皮减阻涂层可达到 $12\% \sim 15\%$ 的减阻效果,优于国内现有水平;在水流速度为 $3 \sim 10 \text{ m/s}$ 范围内,复合柔性减阻涂层平均减阻率为 6.84% ,优于柔性表皮减阻涂层的平均减阻率 5.18% 。美国的仿生学家也利用SPUAE技术制造出了一种厚度 2.5 mm 柔性人造海豚皮粘于鱼雷表面,在一定的速度范围内有明显的减阻作用^[10]。

(2) 吸声阻尼材料

利用SPUAE技术固化速度快、一次成膜厚度大的特点,制成新型吸声阻尼材料,用于鱼雷、潜艇等水下运动物体表面,减少水流入射到壳壁上的脉动压力,从而降低潜艇的辐射噪声,起到减振降噪和躲避声纳探测的目的,提高其隐蔽性。

5.4 无人遥控海底探测器及载人水下机器人

海底战场在未来战争中具有极其特殊的战略地位和极为重要的军事价值,无人遥控海底探测器及载人水下机器人是深海部队至关重要的作战力

量,其关键技术之一是大深度深海使用的浮力材料技术。利用SPUAE技术自身的连续、致密、无缝隙、高强度、耐磨、抗冲击的特点,在高强度、低密度泡沫芯材表面,喷一层SPUAE材料,能够制成低密度、耐高压的新型固体浮力(或去耦)材料。它克服了以往包覆玻璃钢存在的质脆、易开裂、易破损的缺点,显著提高了材料的可靠性和耐久性。

5.5 防御工事

利用SPUAE技术自身的连续、致密、高强度、无缝隙、不渗漏的特点,在隧道、洞库、房屋、核电站、核废料厂、地下工事等场合,结合芳纶纤维布,喷涂一层SPUAE材料,能够起到很好的封闭和保护作用,提高这类设施的安全性和耐久性。在容易出现泥石流、塌方、滑坡的地方,快速喷涂SPUAE材料,对地基进行防护和加固,可提高部队的快速反应能力。1999年底,美国空军技术人员将这种“轻巧、耐磨”的“高弹性聚合物”材料喷涂在混凝土建筑物表面,建筑物就可以有效抵御爆炸物的冲击波和破片毁坏。据美国防务业界人士透露,这种抗爆型建筑材料已在五角大楼的墙体部分投入实用^[11]。

5.6 导弹与运载火箭

利用SPUAE自身的连续、致密、无缝隙、高强度、耐磨、抗冲击、整体防护性能好、在复杂的曲面结构上可现场喷涂等特点,在导弹、火箭推进剂储箱外表面喷涂聚氨酯泡沫和SPUAE,能够有效隔绝外界与推进剂储箱之间的热量传递,而SPUAE材料具有强度高、韧性佳等特点,可有效保护绝热材料,防止绝热材料在贮存、运输和使用过程中发生破坏,对提高导弹、火箭的安全性和推进效率,具有重要意义。在导弹发射箱和贮存箱外表面喷涂SPUAE材料可提高箱体的耐磕碰、耐摩擦和气密性^[12]。

5.7 军用“地毯”

由于聚脲强度高、柔韧性好,因此在纤维增强环氧布上喷涂SPUAE可制成聚脲“地毯”,聚脲“地毯”可铺在海滩、沼泽、泥泞的地面上,其优良的承载能力可以允许大型重载车辆通过、防止车辆陷入泥潭。聚脲地毯还可以用来构筑永久性防御工事的堑壕,提高防爆破能力。当车辆通过雷区时,还可以把聚脲地毯悬挂在车辆的底盘上,提高底盘的抗冲击波性能。

6 结语

SPUAE材料在我国研发成功后,以其优异的性能和工艺引起国内材料界和工程界的极大关注,其

应用已渗透到石油、化工、石化、电力、海洋、管道、铁路等领域,其在减少污染、降低能耗、提高材料的防护性能等方面,显示出比以往任何施工技术所无可比拟的优势。通过社会各界的共同努力,SPUAE技术一定会在我国得到迅猛的发展,在军事领域得到推广应用,为我国国防建设作出新的更大的贡献。

参考文献

- [1] 黄微波.喷涂聚脲弹性体技术[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 山西省化工研究所.聚氨酯弹性体手册[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [3] Primeaux II D J.Spray polyurea versatile high performance elastomer for the polyurethane industry [C].Proceeding of the SPI 32nd Annual Technical / Marketing Conference.San Francisco CA, USA : 1989.
- [4] Kai Klockemann.Today's application of polyurea in europe [C].The 3rd PDA Annual Conference Meeting.San Antonio, Texas : 2002.
- [5] 王宝柱,黄微波,陈酒姜,等.喷涂聚脲超重防腐涂层的应用[J].聚氨酯工业,2004,(6):30-33.
- [6] Primeaux D J.Spray polyurea offer superior performance [C].UTECH '90 meeting.The Hague, Netherlands Congress Center : 1990.
- [7] Primeaux II D J, et al.The processing of spray polyurea elastomer systems [C].Polyurethane 1992, Proceeding of the SPI 34nd Annual Technical / Marketing Conference.New Orleans, LA. : 1992.
- [8] 黄微波,吕平.喷涂聚脲弹性体技术及应用.第三届聚氨酯涂料暨第四届汽车涂料和涂装技术交流会议论文集[C].郑州:1999.
- [9] 孙静,陈酒姜,卢敏,等.聚脲在美国海军舰船上的应用[J].现代涂料与涂装,2009,3:57-60.
- [10] 黄微波.水下航行器喷涂聚脲柔性涂层的制备及减阻性能的研究[D].中国海洋大学,2007.
- [11] Greg Livingston.Blast mitigation of structures using a polyurea / kevlar™ composite [C].The 6th PDA Annual Conference Meeting,2006.
- [12] ED Squiller.Fastcure polyurea for corrosion protection [C].The 5th PDA Annual Conference Meeting, Tampa, Florida,2004.

2012年9月份塑料市场点评

9月份,我国进出口总值为3292.9亿美元,同比增长0.2%。其中,出口上升2.7%,好于上月的1%,但弱于市场预期,进口则同比下滑2.6%,低于上月的增长4.7%以及市场预期值。海关总署公布的9月进出口数据再次印证,由于欧美经济仍在下行通道,外需疲弱的基本态势未有改变;而国内需求也在弱于预期下滑。全球宏观经济方面,10月份西班牙政府将有300亿欧元债务到期,经济衰退的加剧以及债务到期日的日益临近将迫使西班牙很快寻求全面救助,市场对欧元区存在一定的担忧情绪。全球经济增速放缓,对原油的需求量不大,难以对油价上涨形成支撑;同时油价过高,将对逐渐恢复的经济形成一定的遏制。

表1 2012年9月份塑料市场涨跌榜

产 品		月初价格 / 元 · t ⁻¹	月末价格 / 元 · t ⁻¹	涨跌幅 / %
通用塑料	薄膜级 PE-LD	10 700	11 600	8.41
	拉丝级 PP	11 600	12 050	3.88
	注塑级 PP	11 800	12 500	5.93
	注塑级 PE-HD	10 900	11 600	6.42
	拉丝级 PE-HD	11 250	11 300	0.44
	薄膜级 PE-LLD	10 600	11 250	6.13
	电石法 5 型 PVC	6 550	6 640	1.17
	ABS	15 200	15 600	2.63
	PS	12 000	13 200	10.0
工程塑料	PA66	22 750	24 500	7.69%
	PMMA CM205	18 000	17 400	-3.33%
	PA6	20 500	21 000	2.44%
	PC 1100	18 700	18 950	1.34%
	POM M90	9 800	9 750	-0.51%
	PET	10 250	10 550	1.95%

(1)通用塑料

本月国内 PVC 市场整体交投气氛尚可,成交状况较前期略有好转,市场报盘整体实现上移。本月市场拉高主要受振于月中期美联储推出 QE3,提振大宗商品市场参与者心态,国内 PVC 市场跟随大幅上扬。同时,液氯市场呈现缓慢上扬态势,支撑 PVC 期价。原料电石市场依旧僵持,且临近国庆长假, PVC 生产企业挺价意愿较强,受成本面支撑,贸易商走货让利幅度不大,市场整体回落空间有限。在宏观面利好消退以及供需基本面未有实质性改善的前提下,短期 PVC 期价或继续面临回调压力。

聚烯烃:2012年9月份当月,塑料市场整体以涨势行情为主。整体来看,前期上涨过程已经超过了上半年市场行情的补偿程度,实际上涨程度超出供需结构的极限,现在大宗商品市场缺乏更多新的利好支撑,回调空间较大。四季度市场走势仍需继续考虑油价的影响, QE3 的影响力是持续的,可以很有力,也可能不了了之,这是与前两次相比最大的不同,充满不确定性。

(2)工程塑料

九月份之中,美国 QE3 不期而至,市场气氛低迷之下突逢利好,自原料己内酰胺开始迅速调涨,幅度较大。短时间内 PA6 切片价格迅速上涨 800 元 / t 甚至更多。但下游需求方接受能力明显有限,涨势仅维持较短时间,国内 PA6 市场即再度出现部分走软迹象。八月份至九月份,国内 PA6 市场持续呈现僵持盘整态势,国内外经济环境无明显利好消息出现,市场人士多数维持其谨慎操作。预计,国庆前后, PA6 切片市场价格将总体呈现稳定。(卓创资讯)