

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.08.029

聚天门冬氨酸酯聚脲发展及其防腐应用

王文杰, 吴昊

(海军装备部驻西安地区军事代表局, 西安 710000)

摘要: 聚天门冬氨酸酯树脂是一种脂肪族仲胺基树脂, 具有低溶剂、低温反应的特点, 与异氰酸酯固化剂反应生产的聚脲材料耐介质、耐老化性能好, 具有极高的应用潜力。综述了聚天门冬氨酸酯聚脲材料的发展及其在防腐涂料中的应用, 并对其发展进行了展望。指出国内市场对聚天门冬氨酸酯树脂相关材料及其工艺配套的开发重视不足, 材料的性能仍有待提高, 适用期相对较短和玻璃化转变温度较高的问题还有待解决。

关键词: 聚脲; 聚天门冬氨酸酯聚脲; 防腐涂料

中图分类号: TQ633 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)08-0140-04

Development of Polyaspartic Acid Ester Polyurea and Its Anticorrosive Application

Wang Wenjie, Wu Hao

(Xi'an Military Representative Bureau of Armament Department, Xi'an 710000, China)

Abstract: Polyaspartic acid ester resin is a kind of aliphatic secondary amine resin, with the characteristics of low solvent, low temperature reaction. Polyaspartic acid ester resin reacted with isocyanate resin to obtain polyurea which has good resistance to medium, good aging resistance, and a very high application potential. The development and application of polyaspartic acid ester polyurea in anticorrosive coatings were reviewed. It was pointed out that insufficient attention has been paid to the development of polyaspartic acid ester resin-related materials and process matching in the domestic market. The properties of polyaspartic acid ester resin still need to be improved, and the problems of relatively short service life and high glass transition temperature need to be solved.

Keywords: polyurea; polyaspartic acid ester polyurea; anticorrosive coatings

聚脲是由异氰酸酯固化剂与氨基化合物反应生产的物质, 是高分子绿色树脂的代表之一。在聚脲基础上开发的喷涂聚脲弹性体技术 (SPUA) 具有固化速度快, 环境适应性好, 耐水、耐化学腐蚀性好, 强度和柔韧性高, 溶剂污染少等优点, 从产生之初就受到了广泛关注, 在防水、防腐等领域获得了一定的应用^[1]。

早期喷涂聚脲使用的伯胺化合物与异氰酸酯基反应速度过快 (凝胶时间为 5~10 s), 需要专门的喷涂设备进行施工, 不仅限制了应用场所, 且设备价格较高, 需要仔细维护, 双组分树脂的混合充分性也存在隐患。此外, 过快的反应速度还导致聚脲材料对基材的润湿不充分、附着力差、流平时间不足使表面产生橘皮缺陷等。

聚天门冬氨酸酯聚脲是一种新型脂肪族聚脲, 在保留聚脲优良性能的基础上, 降低了树脂的固化速率, 改善了工艺性, 被称为第三代聚脲。天门冬氨酸又称天冬氨酸, 是一种 α -氨基酸, 结构如图 1 所示。聚天门冬氨酸酯树脂中虽

然含有天门冬氨酸结构, 但合成过程并非以天门冬氨酸为起点, 而是利用伯胺化合物与马来酸二酯发生 Michael 加成反应, 将伯胺转变为仲胺, 降低反应活性, 结构如图 2 所示, 并对 X 基团分子结构进行优选, 获得不同的位阻效应, 实现对反应速度的进一步控制。科思创和珠海飞扬研发了凝胶时间有较大跨度的聚天门冬氨酸酯树脂产品, 与六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 三聚体反应情况下, 凝胶时间由几分钟到上百分钟, 与异氰酸根含量更低的异氰酸酯预聚物反应时, 凝胶时间还能够进一步延长。

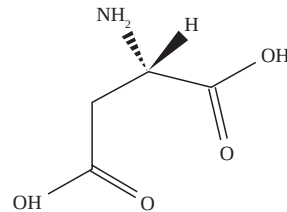


图 1 天门冬氨酸结构图

通讯作者: 王文杰, 高级工程师, 主要从事兵器工程及其材料研究 E-mail: wenjie.wang@163.com

收稿日期: 2019-06-07

引用格式: 王文杰, 吴昊. 聚天门冬氨酸酯聚脲发展及其防腐涂料应用 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(8):140-143.

Wang Wenjie, Wu Hao. Development of polyaspartic acid ester polyurea and its anticorrosive application[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8):140-143.

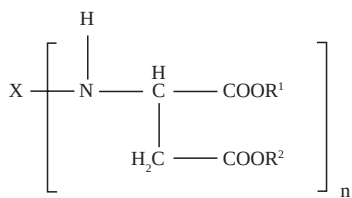


图2 聚天门冬氨酸酯树脂结构

受益于施工工艺性的提升,聚天门冬氨酸酯聚脲系列涂料产品的应用更加广泛。以聚天门冬氨酸酯聚脲为成膜物质的涂料体系可用传统空气喷涂、无气喷涂方式施工,适用于更多场合;耐光老化性能好,室内外均可应用;可充分润湿基材,提升了涂层附着力;可低温固化,且无需添加催化剂;固含量高,可厚涂施工,环境友好性好等。

1 聚天门冬氨酸酯聚脲制备技术

聚天门冬氨酸酯最初被用作羟基丙烯酸树脂的活性稀释剂, Bayer 公司于 1990 年在专利中公开了聚天门冬氨酸酯作为聚脲树脂的应用方法^[2],首次提出利用异氰酸酯基团与聚天门冬氨酸酯树脂的仲胺基反应制备双组分涂料组合物,及通过这一反应生产高质量涂料的可能性。以该专利为基础,聚天门冬氨酸酯树脂快速获得商业化。Bayer 公司研发了一系列聚天门冬氨酸酯树脂,如 Desmophen®NH 系列。

为进一步探索聚天门冬氨酸酯聚脲的性能与应用技术,学者开展了大量相关研究。

黄微波等^[3]以 Bayer 公司的 Desmophen®NH 系列 NH XP-7068, NH1420, NH1220, NH XP-7161 为例,介绍了聚天门冬氨酸酯聚脲的组成、特性、反应活性、材料性质及其应用实例,并发现聚天门冬氨酸酯树脂与甲苯二异氰酸酯(TDI)预聚物的反应活性远远低于其二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)预聚物,并认为这说明 TDI 预聚物分子结构中 NCO 的空间位阻效应比 MDI 预聚物大得多,所以其凝胶时间明显延长。

刘培礼等^[4]基于聚天门冬氨酸酯树脂的制备反应,探索了不同马来酸酯(马来酸二乙酯、马来酸二甲酯、马来酸二丁酯)和伯胺基组分结构,以及不同异氰酸酯固化剂对聚天门冬氨酸酯聚脲性能的影响,并探索了合成工艺。探索发现,马来酸组分影响树脂的反应速度和漆膜软硬度,不同结构的胺基组分也对反应速度有较大影响,芳香族异氰酸酯固化剂与聚天门冬氨酸酯树脂反应速度太快,对涂层性能有所影响。研究表明,聚天门冬氨酸酯聚脲不但具有良好的保色性能和优异的防腐性能,并且施工简单,较常规的双组分聚氨酯面漆加快了固化速度,提高了涂层性能;与脂肪族喷涂聚脲弹性体相比,则提高了附着力。孙世刚等^[5]也对聚天门冬氨酸酯的合成材料进行了研究。郑涛等^[6]关注了含醚键的伯胺基组分对聚天门冬氨酸酯聚脲韧性的提高作用。

朱龙晖等^[7]用反丁烯二酰氯与三氟乙醇反应制备含氟马来酸酯,研制了一种氟改性天冬聚脲涂料,通过结合天冬聚脲和氟碳涂料的优点,并用氟改性的含氟聚天门冬氨酸酯树脂制备了可应用于风电叶片的涂料,显著提高了玻璃化转变温度,改善漆膜的耐高温性能,进一步提高了高温下的耐老化、抗失光、抗变色等性能,同时涂料表面降低水接触角,减少水对漆膜的润湿和侵蚀。

利用 Michael 加成反应制备聚天门冬氨酸酯树脂的反应转化率取决于所选用的仲胺化合物种类,如选用 1,5-二氨基-2-甲基戊烷与马来酸酯反应时,24 h 后转化率为 90%~93%,而选用氨基空间受阻的环脂肪族多胺(例如 4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二环己基甲烷)时,转化率仅为 77%。完全反应需要数月的时间。为了提高产品的稳定性,学者提出了不同的解决方法。

D. A. Wicks 等^[8]通过添加有机锡(IV)化合物的方法提高转化率,从而延长聚异氰酸酯和聚天门冬氨酸酯树脂适用期,这一方法虽然改善了转化率,但残留的催化剂极有可能对其它性能产生不利影响,例如可能导致漆面浑浊或加速异氰酸根与羟基反应导致涂层缺陷。

谢夏陆等^[9]选择在聚天门冬氨酸酯树脂反应一段时间后再加入丙烯酸酯,可快速消除伯胺组分,降低了树脂与异氰酸酯固化剂反应速度,延长了适用期。Rolf Gertzmann 等^[10]选择在产物中加入硫醇化合物以抑制残余的胺与双键继续反应,可保证产品的黏度和反应活性不会随着放置时间延长而发生变化。

胡兴兰等^[11]以聚天门冬氨酸酯为基料树脂,以 HDI 三聚体、HDI 缩二脲和自制异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)预聚物为固化剂,制备了无溶剂聚脲涂料,研究了不同固化剂对涂层物理化学性能的影响,从而得到性能不同涂层,研究指出,异氰酸酯的类型对聚天门冬氨酸酯反应速度影响很大。

刘玉亭等^[12]选用聚酯多元醇和聚醚多元醇对异氰酸酯固化剂进行改性,并与聚天门冬氨酸酯树脂进行固化,研究了不同改性异氰酸酯固化剂对聚天门冬氨酸酯聚脲力学性能和耐老化性能的影响。

2 聚天门冬氨酸酯聚脲防腐涂料及应用

金属腐蚀不仅造成极大的资源浪费,也对生产生活安全有很大的威胁,喷涂防腐涂料是一种简单易行且高效的腐蚀防护方法,传统防腐涂料中溶剂含量较高,易造成环境污染,且防腐性能、耐久性能仍有待提高,新型防腐涂料正朝着绿色化(水性防腐涂料、高固含量涂料)、高效化方向发展。

聚脲防腐涂料是一种低/无溶剂、高耐候的防护材料,如纯聚脲重防腐涂料^[13-15]。聚天门冬氨酸酯聚脲防腐涂料的研发与应用是聚脲防腐涂料的重要方向,为聚脲防腐涂料

的应用推动巨大。

聚天门冬氨酸酯树脂固含量高(90%~100%),具有较好的环境友好性,特别有利于对涂料 VOC 的控制,一次施工即可获得较高漆膜厚度,且固化速度较快,有利于大面积施工应用。此外,聚天门冬氨酸酯聚脲耐候性好,可与氟碳涂料相当,且漆膜致密性好,耐磨性高,在重防腐涂料、风电塔筒涂料、船舶涂料等领域应用前景广阔。

刘成楼等^[16]以聚天门冬氨酸酯和 HDI 三聚体为成膜物,配用功能性颜填料和助剂,制成一种高固体含量的抗静电隔热防腐涂料,并对其性能进行了测试,通过添加聚苯胺成分,不仅提高了涂膜的防静电性能,也兼顾了隔热防腐性能要求。

刘郅媛等^[17]研究了聚天门冬氨酸酯聚脲涂层湿热失效行为,采用电化学阻抗谱研究了聚天门冬氨酸酯聚脲涂层在湿热环境作用下的失效行为,采用扫描电子显微镜研究了聚天门冬氨酸酯聚脲涂层失效前后表面形貌的变化。电化学研究结果表明涂层湿热失效过程分为3个主要阶段:前期电解质在涂层中的渗透、中期基体金属腐蚀发生起始的过渡、后期基体金属的腐蚀扩展并导致涂层的失效。

张余英^[18]讨论了 Bayer 公司的 NH1520 树脂特性,指出 NH1520 树脂相容性好,涂膜外观通透丰满,施工活化期较长,但其涂膜玻璃化转变温度高,耐冲击性能差,与 HDI 三聚体反应后,10℃即开始变脆,失去附着力,采用珠海飞扬化工有限公司生产的新型结构的聚天门冬氨酸酯系列树脂,作为涂料的主体树脂,研制成了具有超长耐紫外线的环保型聚脲重防腐涂料,涂层具有优异的综合性能。施工活化期可以延长到2~3 h,解决了长期存在的聚天门冬氨酸酯涂料施工期限过短的问题。研制的涂料具有高固低黏特性,耐紫外线试验超过4000 h,耐磨性能优异,是一种优秀的环保型长效重防腐涂料。

段衍鹏等^[19]选取了三种聚天门冬氨酸酯树脂进行复配,以改性玻璃鳞片为防腐填料,研制了聚天门冬氨酸酯聚脲重防腐涂料,制得的涂料适用期为2 h,施工工艺性好,具有高耐候性、耐水性、耐化学介质腐蚀性。涂膜对金属基材有较好的附着力,可与环氧富锌底漆配套,对水工钢结构、桥梁、钻井平台等起到长效的保护作用。

孔振英等^[20]选择不同活性的聚天门冬氨酸酯树脂和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)三聚体为主要成膜物质配制涂料,讨论了树脂种类及配比、固化剂种类、助剂和有机溶剂等对涂料性能的影响;同时,对聚天门冬氨酸酯聚脲涂料与环氧富锌底漆两涂层配套体系按照海洋重防腐标准 ISO 20340-2003 进行性能测试,结果表明,配套体系性能完全满足 ISO 20340-2003 标准要求;最后,对聚天门冬氨酸酯聚脲涂料与

环氧富锌底漆两涂层配套体系与传统的“环氧富锌底漆+环氧中间漆+丙烯酸聚氨酯”三涂层配套体系进行了分析对比,认为前者在 VOC 排放、干燥速度、施工道数、施工周期及施工成本上有明显的优势,在主要部位涂装成本方面可以节省15.5%的费用。廖有为等^[21]对比了“单组分聚氨酯富锌底漆+聚天门冬氨酸酯聚脲面漆”与环氧+丙烯酸体系,二者具有基本一致的防腐性能,而前者的涂层重涂间隔为2 h,整个施工时间为4~6 h,极大提高了工作效率。

底面合一涂层可极大提高施工效率,是涂料工业发展的方向之一,徐杰等^[22]将石墨烯添加在聚天门冬氨酸酯涂料配方中,通过测试拉拔附着力、耐盐雾性能及电化学交流阻抗,研究了石墨烯对聚天门冬氨酸酯涂层性能的影响。结果表明,添加1%的石墨烯粉末,可改善聚天门冬氨酸酯底面合一涂层的附着力及盐雾性能,电化学阻抗值在30 d内基本保持不变。

A. Assarian 等^[23]在聚天门冬氨酸酯聚脲中添加使用氨基(NH₂)修饰纳米二氧化硅,以增强涂层金属表面的附着力,提高涂层的防腐效果。制备了7种不同纳米二氧化硅含量的聚天门冬氨酸酯涂层样品,并将其应用于低碳钢板。测试结果表明,配方中只有2%的纳米二氧化硅对涂层具有良好的保护性能和物理性能,并进行了耐盐雾实验,防腐效果良好。

3 结语

聚天门冬氨酸酯聚脲材料及其涂料的性能虽然受到诸多学者的认可,但其应用仍然没有实现大的突破,一方面树脂材料的单价较高,企业应用仍在观望;另一方面相关研究仍然较少,特别是在国内市场,以个别企业的影响力推动市场的开发似乎力有未逮,对相关材料及其工艺配套的开发重视不足;其三就是材料的性能仍有待提高,适用期相对较短和玻璃化转变温度较高的问题还有待解决。虽然如此,聚天门冬氨酸酯聚脲材料的高固含、高强度、高耐介质、高耐老化性能以及高效施工的优点仍十分突出,特别是在环保要求日趋严格、人力成本不断增加的情况下,聚天门冬氨酸酯聚脲及其涂料的发展值得期待。

参考文献

- [1] 胡松霞,等. 化学推进剂与高分子材料,2010(3):23-27.
Hu Songxia, et al. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2010(3):23-27.
- [2] Zwiener C, et al. Process for the production of polyurethane coatings:US 5,126,170[P].1992-06-30.
- [3] 黄微波,等. 中国涂料,2005,43(8):19-22.
Huang Weibo, et al. China Paint, 2005, 43(8):19-22.
- [4] 刘培礼,等. 聚氨酯工业,2005,20(4):16-19.
Liu Peili, et al. Preparation and Study of Polyaspartic Polyurea,

- 2005,20(4):16-19.
- [5] 孙世刚,等.全面腐蚀控制,2015,29(6):74-78.
Sun Shigang, et al. Total Corrosion Control, 2015, 29(6):74-78.
- [6] 郑涛,等.塑料工业,2014,42(11):14-17.
Zheng Tao, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(11):14-17.
- [7] 朱龙晖,等.一种氟改性天冬聚脲涂料及其制备方法:中国, 201811037228.2 [P].2019-01-15.
Zhu Longhui, et al. A fluorine modified asparagus polyurea coating and its preparation method: CN 201811037228.2 [P].2019-01-15.
- [8] Wicks D A, et al. Polyurea coating compositions having improved pot lives:US 5,243,012[P].1993-09-07.
- [9] 谢夏陆,等.一种聚天门冬氨酸酯树脂的制备方法:中国, 201811308338.8 [P].2019-02-12.
Xie Xialu, et al. A preparation method of polyaspartic acid ester resin: CN201811308338.8 [P].2019-02-12.
- [10] Gertzmann R, et al. Stabilized monoaspartic acid esters and polyaspartic acid esters: US 6,559,274[P].2003-05-06.
- [11] 胡兴兰,等.涂料工业,2015,45(10):21-24.
Hu Xinglan, et al. Paint & Coatings Industry, 2015, 45(10):21-24.
- [12] 刘玉亭,等.新型建筑材料,2017(2):1-6.
Liu Yuting, et al. New Building Materials, 2017(2):1-6.
- [13] 黄微波,等.上海涂料,2013,51(4):1-5.
Huang Weibo, et al. Shanghai Coatings, 2013, 51(4):1-5.
- [14] 曲颖.化学工业,2013,31(8):25-34.
Qu Ying. Chemical Industry, 2013, 31(8):25-34.
- [15] 陈酒姜,等.现代涂料与涂装,2008,11(7):42-44.
Chen Jiujang, et al. Modern Paint and Finishing, 2008, 11(7):42-44.
- [16] 刘成楼,等.上海涂料,2010,48(7):10-14.
Liu Chenglou, et al. Shanghai Coatings, 2010, 48(7):10-14.
- [17] 刘郅媛,等.化工学报,2013,64(8):2962-2968.
Liu Zhiyuan, et al. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2013, 64(8):2962-2968.
- [18] 张余英.中国涂料,2012,27(5):54-57.
Zhang Yuying. China Paint, 2012, 27(5):54-57.
- [19] 段衍鹏,等.上海涂料,2015,53(7):19-23.
Duan Yanpeng, et al. Shanghai Coatings, 2015, 53(7):19-23.
- [20] 孔振英,等.涂料技术与文摘,2017(10):28-34.
Kong Zhenying, et al. Coatings Technology & Abstracts, 2017(10):28-34.
- [21] 廖有为,等.涂料工业,2006,36(3):42-44.
Liao Youwei, et al. Paint & Coatings Industry, 2006, 36(3):42-44.
- [22] 徐杰,等.现代涂料与涂装,2018(6):24-26.
Xu Jie, et al. Modern Paint and Finishing, 2018(6):24-26.
- [23] Assarian A, et al. Acta Chimica Slovenica, 2018, 65(3):569-577.

西格里碳素集团交付第一百万件玻璃纤维板簧

西格里碳素集团称,它已经交付了第一百万件用于汽车悬架的玻璃纤维增强塑料(GFRP)板簧。通过向沃尔沃汽车公司交付其第一百万件复合材料板簧,西格里碳素集团已经达到了纤维复合材料部件批量生产历史上的里程碑。该板簧在奥地利的 Innkreis 工厂生产。

凭借这种基于 GFRP 的全自动、可扩展的板簧系列生产,西格里碳素集团提供了汽车行业中应用最广的复合材料部件之一。标准钢制板簧质量可达 15 kg,相比之下类似的 GFRP 板簧仅重 6 kg,质量减轻约 65%。除了减轻质量外,复合材料板簧所需空间更少并易于操作。此外,复合材料设计意味着板簧可以根据不同的型号进行定制,为制造商提供高度的灵活性,同时降低成本。GFRP 板簧是沃尔沃汽车全球 SPA 车辆平台的一部分,用于不同的沃尔沃车型。

沃尔沃汽车公司高级设计工程师 Erik Johansson 说:“与传统钢制板簧相比,新型板簧可以大幅减轻我们车型的质量。这有助于降低油耗并减少二氧化碳排放。此外,我们可以在许多不同的车型中使用少量的板簧款式,从而提高效率并实现高度灵活性。”

(玻纤情报网)

意大利众议院宣布 议会大厦将成为无塑料瓶区

据欧联网援引欧联通讯社报道,意大利众议院新闻处日前宣布,自 7 月 19 日起,议会大厦成为无塑料瓶区,该决定已得到众议院监督议会内部条例执行情况委员会批准。

据报道,意大利众议院新闻处解释称,该规定并不是说众议院议员在日常生活中不再使用任何塑料制品。准确地说,是众议院所在的议会大厦(蒙特奇托里奥宫),今后会成为一个没有一次性塑料瓶的区域,完全禁止在餐厅、自助餐室、酒吧,以及议会大厦的任何活动中使用塑料瓶。

目前,众议院议会大厦只提供玻璃瓶装的矿泉水,也可以饮用普通的自来水。到 7 月底,议会大厦房间内所有的饮水器都将被拆除,在许多公共场合替代品将是一些专门的供水点,可以在那儿饮用或灌装自来水。

提出把众议院改为无塑料瓶区倡议的是现任众议院议长、五星运动党的重要成员罗伯特·菲科(Roberto Fico)。作为一名社会活动家,他积极参与环境保护,反对将国家供水系统私有化。

菲科表示,通过这一姿态,将表明国家机构会站在保护环境的最前沿。

(中新网)