

喷涂聚脲技术领域的最新进展—聚天门冬氨酸酯聚脲

黄微波 王宝柱 刘培礼 陈酒姜 刘东晖
(海洋化工研究院 青岛 266071)

摘 要

聚天门冬氨酸酯聚脲是近年聚脲工业领域出现的新品种。本文重点介绍了其组成、特性、反应活性、材料性质及应用实例。

关键词: 喷涂、聚脲、聚天门冬氨酸酯

前言

在以往的文章中,笔者大量介绍了芳香族、脂肪族喷涂聚脲(简称 SPUA)材料。这两类聚脲材料虽然在降低反应速度方面取得了不少进展,但是离人们期待的理想施工时间还有一定的差距。聚天门冬氨酸酯 SPUA 材料,是近五年来聚脲工业领域出现的一种新型脂肪族、慢反应、高性能涂层材料,被称为第三代聚脲。可以制备高耐候性和耐化学腐蚀的防护涂料、快速固化型面漆、直接涂于金属基材的快速固化涂料以及工业地坪等。

一、组成

聚天门冬氨酸酯 SPUA 材料的组成见表 1。A 组分采用 HDI 三聚体(见图 1); B 组分选用聚天门冬氨酸酯(见图 2)。当分子中的 X 被不同结构的基团取代后,便会生成聚天门冬氨酸酯系列衍生物,从而获得不同功能的 B 组分。聚天门冬氨酸酯分子结构中的氨基,处于空间冠状位阻环境的包围中,特殊的诱导效应使得它在与 HDI 三聚体的反应过程中,表现出“减速”作用。通过人为增加聚天门冬氨酸酯分子中空间冠状结构的位阻密度,就能够合成出降低反应活性、延长凝胶时间的“定时”化合物。

表 1 聚天门冬氨酸酯 SPUA 材料组成

项目 \ 组分	A	B
名称	HDI 三聚体	聚天门冬氨酸酯
组成	脂肪族	位阻型脂肪族仲胺
固含量/%	100	100
粘度/cps (25)	1000 ~ 3000	240 ~ 1500
当量/g/eg	195 ~ 205	230 ~ 325

二、特性

几种天门冬氨酸酯的物理性能见表 2。聚天门冬氨酸酯实际上是一种脂肪族仲胺,它最早于 1990 年由 Zwiener 等人发现可以用做溶剂型聚氨酯涂料的反应型稀释剂,能够与普通含有羟基的聚酯、聚丙烯酸酯共聚物混溶,从而降低涂料体系中的 VOC 含量。

当它与同是脂肪族的 HDI 三聚体反应时,能够得到耐候性非常好的新型脂肪族 SPUA 材料,具体表现在:聚天门冬氨酸酯粘度低;与 HDI 三聚体的反应速度可以通过不同的取代基团,凝胶时间从 5 min 延长至 120 min;施工寿命可以从 5 min 拓宽到 2h 以上;喷涂一道就可达到 0.6mm;涂层表面无气孔产生;配方体系的可调节范围很宽;对紫外线有很好的耐受性,光泽持久、色彩稳定、不泛黄;喷涂时的材料损耗少;固体含量可以从 70%调节到 100%。

* 2003 年科技部攻关计划引导项目

* 2001 年青岛市科技重点发展项目

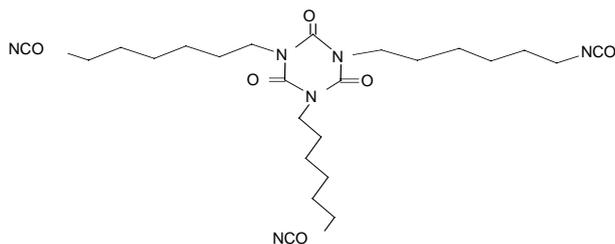


图 1 HDI 三聚体结构式

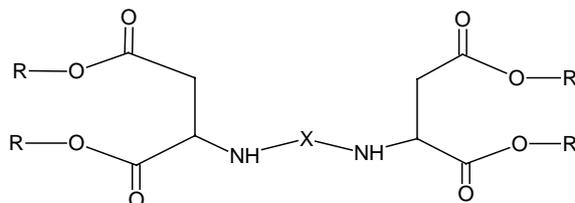


图 2 聚天门冬氨酸酯结构式

表 2 几种天门冬氨酸酯的物理性能

项目 \ 组分	Desmophen NH XP-7068	Desmophen NH 1420	Desmophen NH 1220	Desmophen NH XP-7161
固含量/%	100	100	100	100
当量/g/eq	291	279	230	230
粘度/cps (25)	1500	1200	240	240

三、反应活性

聚天门冬氨酸酯与 HDI 三聚体的反应活性见表 3。结果表明：二者的反应活性远远低于以往的脂肪族、芳香族扩链剂。因此，人们就可以按照施工季节的户外环境温度，确定 B 料的组成，从而有效地掌握施工节奏和进度，大大提高施工效率，节约材料和费用。

表 3 几种聚天门冬氨酸酯与 HDI 三聚体的反应活性

B 组分	A 组分*	凝胶时间/22	凝胶时间/0
Desmophen NH XP-7068	Desmodur XP-7100	40 min	—
Desmophen NH 1420	Desmodur XP-7100	20 min	23 min
Desmophen NH 1220	Desmodur XP-7100	1.5 min	2 min
Desmophen NH XP-7161	Desmodur XP-7100	1.5 min	—
CLEARLINK®1000	Desmodur XP-7100	15s	—
ETHACURE®-100	Desmodur XP-7100	15s	—

* HDI三聚体，NCO含量 20.5%，粘度 1000cps(25)

天门冬氨酸酯与芳香族预聚物的反应活性如表 4 所示。从该表可以发现：空间位阻效应、异氰酸酯种类对聚天门冬氨酸酯的反应活性影响很大。据此，我们可以按照配方设计的需要，人为地制备出凝胶时间在数 min 至数 h 的喷涂体系，满足不同使用场合的需求。

表 4 中还有一个有趣的现象：聚天门冬氨酸酯与 TDI 预聚物的反应活性远远低于它同 MDI 预聚物的，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。

表 4 几种天门冬氨酸酯与芳香族预聚物的反应活性

B 组分	A 组分	凝胶时间/min 22	凝胶时间/min 0
Desmophen NH 1420	MDI 预聚物 NCO 含量, 16%	1	4
Desmophen NH 1220	MDI 预聚物 NCO 含量, 8%	0.5	0.5
Desmophen NH 1420	MDI 预聚物 NCO 含量, 16%	5	—
Desmophen NH 1420	TDI 预聚物 NCO 含量, 3%	40 ~ 60	90
Desmophen NH 1220	TDI 预聚物 NCO 含量, 3%	5	9

四、材料性能

选择不同的聚天门冬氨酸酯与 NCO 含量为 20.5% 的 HDI 三聚体反应，所生成的 SPUA 材料的拉伸强度和伸长率差别很大，见表 5。它表明：含有环己烷结构的 Desmophen NH XP-7068 和 Desmophen NH 1420 样品的拉伸强度都在 45MPa 以上，但断裂伸长率只有 4%，基本上属于刚性材料。而含有直链烷烃结构的 Desmophen NH 1220 和 Desmophen NH XP-7161 样品的拉伸强度都只有 12 ~ 16MPa，但是，其断裂伸长率比环己烷结构有了显著的提高。特别是不含侧甲基的 Desmophen NH XP-7161 样品，其断裂伸长率达到了 84%，从而成为一种很有韧性的材料，这一点与通常的 MDI 基 SPUA 材料差别很大，主要原因系两者的相分离特性不同。

表 5 聚天门冬氨酸酯对 20.5% 的 HDI 三聚体力学性能的影响*

B 组分	A 组分**	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
Desmophen NH XP-7068	Desmodur XP-7100	48.1	4
Desmophen NH 1420	Desmodur XP-7100	46.6	4
Desmophen NH 1220	Desmodur XP-7100	16.0	23
Desmophen NH XP-7161	Desmodur XP-7100	12.6	84

*所有喷涂样品需要在室温 (22) 相对湿度 (55%) 的环境下养护 14 天，才能进行性能测试

**HDI 三聚体，NCO 含量 20.5%，粘度 1000cps(25)

如果选择相同的聚天门冬氨酸酯与不同异氰酸酯结构、不同 NCO 含量的芳香族预聚物进行反应，所生成的 SPUA 材料的拉伸强度和伸长率差别也很大，但基本上都表现为高弹性材料，见表 6。

五、应用实例

聚天门冬氨酸酯 SPUA 材料研制成功以来，得到了比脂肪族 SPUA 材料更好的应用，应用领域主要在地坪施工和双组分、快速固化型面漆制备。施工聚天门冬氨酸酯地坪时，为便于涂料具有自流平性，配方设计的凝胶时间比较长，允许采用双组分物料先混合、后滚涂工艺进行施工；快速固化型面漆的施工，由于反应速度很快，通常需要使用 SPUA 专业设备。当然，也可以根据前面的介绍，设计出反应速度比较慢的面漆体系，这样，采用普通喷枪就可以施工。

更为重要的是：由于延长了凝胶时间，使得聚天门冬氨酸酯 SPUA 材料对底材的附着力有了显著提高，国外已经将它直接用于金属物体的防腐 (Direct to Metal，即所谓的 DTM 涂料)，而不使用底漆。

表 7、表 8 是两个聚天门冬氨酸酯地坪涂料的参考配方，它们是对紫外线非

常稳定的脂肪族聚脲体系。由于固体含量高，即使一次滚涂施工达 125 ~ 500 μm 的地坪涂料，也能够得到非常光亮的表面效果，见图 3。

表 6 异氰酸酯结构和 NCO 含量对力学性能的影响

B 组分	A 组分	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
Desmophen NH 1420	MDI 预聚物 NCO 含量, 16%	太脆	太脆
Desmophen NH 1420	MDI 预聚物 NCO 含量, 8%	17.1	360
Desmophen NH 1420	TDI 预聚物 NCO 含量, 3%	3.7	430
ETHACURE®-100	TDI 预聚物 NCO 含量, 3%	11.9	585

表 7 聚天门冬氨酸酯地坪涂料参考配方 1

B 组分	A 组分	固含量	颜基比	表干	实干	60° 光泽
Desmophen NH XP-7068	Desmodur XP-7100*	98.1%	0.56	1.5h	4h	90
Desmophen NH 1420						

* HDI 三聚体, NCO 含量 20.5%, 粘度 1000cps(25 °C)

表 8 聚天门冬氨酸酯地坪涂料参考配方 2

B 组分	A 组分	固含量	混合比	表干	实干	60° 光泽
Desmophen NH XP-7068	Desmodur XP-7100*	98.9%	1.5:1	1.5h	4h	90
Desmophen NH 1420						

* HDI 三聚体, NCO 含量 20.5%, 粘度 1000cps(25 °C)



图 3 聚天门冬氨酸酯地坪涂料施工效果

表 7 ~ 表 8 都列举的是纯树脂体系的聚天门冬氨酸酯 SPUA 材料配方, 实际应用时往往还需要添加着色剂、分散剂、防沉降剂等助剂。表 9 是一个比较适用的白色配方, 由于施工寿命比较长, 凝胶时间达 45 min, 可以采用普通喷枪进行施工, 见图 4。

表 9 聚天门冬氨酸酯面漆涂料参考配方

比例	重量	体积
组成及性能		
A 组分		

Desmodur XP-7100*	155.9	16.3
<i>B 组分</i>		
Desmophen NH 1420	206.6	23.4
钛白, R-960	181.3	5.6
分散剂, BYK-110	7.0	0.8
甲乙酮	26.7	3.9
合 计	576.4	50.0
<i>参 数</i>		
固含量/重量	94.5	
固含量/体积	91.4	
PVC/%	12.4	
施工寿命/ min	15	
凝胶时间/ min	30	
表干时间/ min	45	
60 ° 光泽	89	
NCO NH	1.05	
A、B 混合比	2 1	

* HDI 三聚体, NCO 含量 20.5%, 粘度 1000cps(25 °C)



图 4 白色聚天门冬氨酸酯 SPUA 材料施工场面

The Newest Development in Polyurea: Polyaspartic

Weibo Huang, Baozhu Wang, Peili Liu, Jiujiang Chen and Donghui Liu
(Marine Chemical Research Institute, Qingdao, 266071)

Abstract

Polyaspartic is a novel kind of polyurea in the field of Polyurea Industry in recent years. The components, characteristics, reactivity, properties and case studies are discussed in this paper.

Keywords: spray, polyurea, polyaspartic

六、主要参考文献

- [1] D. J. Primeaux II. Polyurea Spray Technology in Commercial Applications. 60 Years of Polyurethanes: International Symposium and Exhibition. University of Detroit Mercy: January, 1998. 224~238
- [2] A. Perez, K. M. House, etc. Secondary Aliphatic Diamine Chain Extenders in Aliphatic Polyurea Spray Applications. UTECH 2000 Conference Paper. The Hague, Netherlands: 2000
- [3] Aureliano Perez, Jay A. Johnston. Performance and processing enhancements of aromatic polyurea elastomer systems prepared from high 2,4'-MDI isocyanates. Proceedings of the Polyurethanes Conference 2000. Boston: October 8-11, 2000
- [4] Marc Broekaert, Wolfgang Pille-Wolf. The Influence of Isomer Composition and Functionality on the Final Properties of Aromatic Polyurea Spray Coatings. UTECH 2000 Conference Paper. The Hague, Netherlands: 2000
- [5] Bayer Corporation Coatings & Colorants Division. Aliphatic Polyurea Coatings Based on Polyaspartic Esters. Presented by Edward P. Squiller on the 1st PDA Annual Conference Meeting. New Orleans, Louisiana: Nov.30-Dec.1, 2000
- [6] Nitroil Corporation. New Reactive Amines with Delayed Reaction Times for Polyurea Spray Applications. Presented at the 1st PDA Annual Conference Meeting. New Orleans, Louisiana: Nov.30-Dec.1, 2000
- [7] Marc Broekaert. Modified MDI-prepolymers improve the initial physical properties and reduce the 'in-service' time of aromatic polyurea coatings. Proceedings of the 6th Nürnberg Congress – Creative advances in coatings technology. Nürnberg: April 2-4, 2001. 2001, 761
- [8] Ray Scott. Effects of Secondary Diamine Content in Spray Polyurea Coating Systems. Presented at the 2nd PDA Annual Conference Meeting. Orlando, Florida: Nov.28-30, 2001
- [9] David W. House, Consultum, Ray V. Scott. The Use of UV Stabilizers in Aliphatic Polyurea Coatings. Presented at the 3rd PDA Annual Conference Meeting. San Antonio, Texas: Nov.9-11, 2002
- [10] Murph Mahaffey, Glas-Craft, Inc. , Polyurea Flooring Application Profiles - Specification to Coating, Presented at the 4th PDA Annual Conference Meeting. Reno, Nevada, Aug.19-21, 2003.
- [11] 黄微波主编, 喷涂聚脲弹性体技术, 化学工业出版社, 2005
- [12] 黄微波等, 喷涂聚脲弹性体技术的发展历程, 上海涂料, 2004,1, P10 ~ 15.
- [13] 黄微波等. 喷涂聚脲弹性体技术的理论与实践. 2003 全国聚氨酯弹性体年会论文集. 2003. 16 ~ 25
- [14] 黄微波等, 喷涂聚脲弹性体材料, 材料导报, 2000, Vol. 14, No. 12, P33 ~ 35.
- [15] 黄微波等, 喷涂聚氨酯泡沫聚脲弹性体复合材料, 新型建筑材料, 2000,12,P7 ~ 9.
- [16] 黄微波等, 喷涂聚脲弹性体技术的发展, 中国涂料, 2001, No. 5, P31 ~ 37.
- [17] 黄微波等, 喷涂聚脲弹性体技术在我国的开发与展望, Utech Asia/Pu China 2002 国际会议论文集, P17 ~ 26, 深圳, 2002, 4。
- [18] 黄微波等, 防腐蚀领域新突破——喷涂聚脲弹性体技术, 第三届海峡两岸材料腐蚀与防护研讨会论文集, 青岛, 2002, 10。
- [19] 黄微波等, 喷涂聚脲弹性体技术的理论与实践, 上海涂料, 2003,4, P8 ~ 12.

- [20] 黄微波等, 喷涂聚脲弹性体专用设备——施工车, 上海涂料, 2004, 5, P16 ~ 19.
- [21] 黄微波等, 中国专利 01114995.7
- [22] 黄微波等, 中国专利 01114996.5
- [23] 王宝柱等, 喷涂聚脲超重防腐涂层的应用, 聚氨酯工业, 2004, Vol. 19, No.6, P30 ~ 33.
- [24] 王宝柱等, 喷涂聚脲弹性体技术的应用, 聚氨酯工业, 2000, Vol. 15, No.1, P39 ~ 44.
- [25] 吕平等, 喷涂聚脲弹性体在建筑中的应用, 施工技术, 2000, Vol. 29, No. 4, P45 ~ 46.
- [26] <http://mcri.nease.net>
- [27] www.polyurea.com.cn

本文版权归 中国聚脲技术网 WWW.POLYUREA.NET.CN 所有