

聚脲类水工混凝土防护涂层研究进展

刘建¹, 梁慧², 朱泽文^{3,4}, 邱兴飞¹, 毛琳^{3,4},
张恺³, 刘梦颖²

(1. 江西省交通投资集团有限责任公司项目建设管理公司, 江西 南昌 330200;
2. 长江水利委员会长江科学院, 湖北 武汉 430010; 3. 江西省交通科学研究院有限公司, 江西 南昌 330200;
4. 江西省桥梁结构重点实验室, 江西 南昌 330200)

摘要:近年来,由于复杂环境水利工程施工存在低温、昼夜温差大、紫外光辐射强烈等极端气候问题,混凝土防护技术迎来了巨大挑战。表面涂层则为混凝土防护技术提供了机遇,表面涂层制备方法与老化机理研究被大量科研人员关注。笔者简要综述了聚脲类混凝土防护涂层材料的特点和研究现状,重点介绍了在国内外的发展历程,以及老化行为和机理方面的研究动态。

关键词:水利工程;防护技术;表面涂层;聚脲;老化

中图分类号: TQ152; TM53

文献标志码: A

文章编号: 1001-2184(2024)01-0013-04

Research Progress of Polyurea Hydraulic Concrete Protective Coating

LIU Jian¹, LIANG Hui², ZHU Zewen^{3,4}, QIU Xingfei¹, MAO Lin^{3,4}, ZHANG Kai³, LIU Mengying²

(1. Jiangxi Provincial Communications Investment Group Co., LTD., Project Construction Management Company, Nanchang Jiangxi 330200;
2. Changjiang River Scientific Research Institute of Changjiang Water Resources Commission, Wuhan Hubei 430010;
3. Jiangxi Transportation Institute Co., LTD., Nanchang Jiangxi 330200;
4. Jiangxi Key Laboratory of Bridge Structure, Nanchang Jiangxi 330200)

Abstract: Recently, the protection technology of concrete has ushered in great challenges due to extreme climate problems in the constructions of water conservancy projects in complex environment, such as low temperature, large temperature difference between day and night, and strong ultraviolet radiation. However, surface coatings, which have attracted much attention of researchers, have provided opportunities. The author briefly summarizes the characteristics and research status of hydraulic concrete protective coating materials, focusing on the development process as well as the aging behavior and mechanism of polyurea hydraulic concrete protective coating at home and abroad.

Keywords: Water conservancy project; Protection technology; Surface coating; Polyurea; Ageing

0 引言

近年来,随着中国经济的快速发展,高速铁路、电站大坝、海港码头、城市地铁等基础设施的建设项目越来越多,混凝土凭借其造价低廉、易浇筑成型、硬化后抗压轻度高等特点,被广泛应用于

大型建筑^[1]。尤其是在水利工程中,混凝土作为一种使用频繁的材料,需要保证处于各种复杂环境下的工程能够正常运行。因此,混凝土的耐久性直接影响到水利工程的安全和使用寿命。但在实际工程中,特别是在一些西部的高海拔地区,由于紫外辐射强烈、昼夜温差大、严寒等气候环境,混凝土面临着严峻的劣化问题,因此对混凝土的防护与处理提出了更加严苛的要求^[2-3]。

混凝土防护涂层作为一种能有效提高混凝土

收稿日期: 2023-06-27

基金项目: 江西省交通运输厅科技项目(2021C0008, 2022H0014); 国家重点研发计划(2021YFC3090104); 国家自然科学基金青年科学基金项目(52009010); 中央级公益性科研院所基本科研业务费(CKSF2023317/CL)。

耐久性的措施,日益受到广泛关注,但由于处在大气环境中受到各种因素的影响,涂层会发生老化,出现开裂、脱落等现象,甚至失去对基材的防护效果^[4-5]。在各类混凝土防护涂层中,聚脲类涂层环保无污染,具有优异的防水抗渗性、耐冲磨性、低温固化和抗化学侵蚀等性能,其老化行为及机理的研究已成为当下专家学者的关注热点。

1 混凝土表面涂层防护

混凝土表面涂层防护技术是一种保护水工混凝土结构的有效方法,是防止混凝土结构劣化和被破坏的重要措施。近年来,在工程领域中常用的防护涂层材料主要为有机硅涂料、环氧涂料、氟碳树脂涂料、聚氨酯涂料、聚脲涂层等,其中聚脲类防护涂层以其优异的性能和独特的能力得到广泛应用。

1.1 涂层防护技术

混凝土的表面有许多孔隙,在混凝土的表面涂刷涂层材料可以防止环境中的有害物质进入混凝土内部,从而保护混凝土的结构,使其防护下的混凝土试件获得了良好的耐老化性能,提高混凝土的耐久性。同时,防护涂层材料还能有效改善混凝土的表面缺陷,增强表面美观度,并提高混凝土的强度,延长其寿命^[6-7]。涂层的使用寿命对被保护体的使用有着重大影响,涂层的老化性能直接关系到被保护体的使用性能,在一定程度上,涂层老化性能的好坏就代表了该涂层实际使用价值的高低,影响涂层的综合性能。目前,国内外对于涂层老化机理和寿命预测方面的研究并不详尽;因此,研究涂层的老化机理,归纳国内外对涂层服役寿命预测方面的研究,对各种涂层的研发和改性都具有十分积极的指导作用^[8-9]。

1.2 聚脲类防护涂层

聚脲是一种弹性体物质,由氨基化合物与异氰酸酯组分反应生成,是近年来新研发出的一种新型无污染、可喷涂、可涂刷的绿色环保型涂料^[10-11]。与常规的涂层材料相比,聚脲涂层具有施工方便快捷、抗热冲击性能好、潮湿环境适应性好、抗湿滑及耐老化能力强、防腐性及低温韧性优异等优点,能显著提高混凝土结构的整体性能。自聚脲涂层技术发明以来,就在大坝坝面、溢洪道、排沙洞、导流洞、输水渠等水工建筑物中得到了快速应用和发展^[12-14],但在温度、光照等自然

环境的作用下,涂层会发生变色、粉化、龟裂、脱落等一系列老化现象。因此,对聚脲涂层老化行为的研究已经成为不少专家学者的关注热点。

2 聚脲类防护涂层材料研究分析

美国是聚脲技术的起源地,在20世纪80年代首先研发成功,很快也在欧洲使用^[15]。在中国,则是在1995年黄微波等人开始研究聚脲涂层技术,海洋化工研究院、江苏化工研究院等先后引进该项技术,经过研究者们数十年的不断探索,聚脲涂层材料在众多领域中获得了广泛关注及应用。

2.1 聚脲类防护涂层老化行为研究

聚脲涂层作为一种有机材料,在大气环境中不可避免地面临着各种老化问题,影响其正常工作。为了更好地预测聚脲涂层的使用性能和服役寿命,必须对聚脲涂层的老化行为进行研究^[16]。

聚脲涂层老化过程缓慢,持续时间长,影响因素多且复杂。聚脲涂层的老化研究方法一般分为两种,分别为自然暴露老化和人工加速老化,研究人员对此进行了深入的讨论。李珍等^[17]对聚脲进行了一系列的室内试验,包括抗冲耐磨性、拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度、耐久性以及环保性能等项目。试验结果表明,聚脲本体的性能良好,在混凝土表面喷涂聚脲具有很好的防护效果,抗老化能力强。Damith Mohotti等^[18]通过对聚脲涂层复合铝板和无涂层铝板进行低速冲击试验,试验结果发现聚脲具有能有效减轻低速冲击损伤的能力,可以作为一种阻尼材料来保护结构免受冲击威胁。上述研究结果均指出,聚脲涂层具有优异的防护性能,值得推广使用。

作为一种能有效提高混凝土结构耐久性的材料,大量研究人员通过不同的研究方法对聚脲涂层的制备和改性进行了研究。Justin M. Sirrine等^[19]采用无溶剂、无催化剂的合成方法,使用尿素二硅氧烷二胺扩链剂制备PDMS聚脲的无异氰酸酯,聚合得到的PDMS聚脲,可形成透明且延展良好的独立膜。这种简单的且不含异氰酸酯的方法为目前高性能弹性体工业工艺提供了一种商业上可行的替代方案。梁慧等^[20]以环氧材料作为底层涂料,设计聚脲复合涂料体系,通过抗冻、抗渗、耐氙灯一热老化双因素耦合等老化试

验,发现这种聚脲复合涂层材料的整体性能良好,适用于水工混凝土的表面防护和修补处理。魏涛等^[21]在聚天门冬氨酸酯聚脲材料的基础上,添加纳米 SiO₂、有机硅烷偶联剂和活性稀释剂,制备出 CW 系列混凝土表面保护修补材料。该材料具有多种特性,在众多除险加固和表面防护工程得到了成功应用。

在实际工程应用方面,韩炜等^[22]和黄微波等^[23]分别依托多个水利工程和青岛海湾大桥承台结构防护工程为研究对象,研究了聚脲涂层在内陆地区和海港工程中的应用情况,结果发现聚脲涂层具有出色的补强修复功能和耐海洋腐蚀性能。关于聚脲防护涂层技术的应用现状,李炳奇等^[24]指出聚脲防护涂层的耐久性对水利工程的安全运行具有重大意义,目前缺乏将涂层的分子结构和力学性能结合,进行综合考虑;因此,需要从聚脲材料的化学构成出发,研究聚脲涂层服役寿命预测的理论与公式。

2.2 聚脲类防护涂层老化机理研究

随着聚脲涂层的快速发展,对涂层的稳定性和寿命预测方面提出了更高的要求,因此,对涂层老化机理的研究就显得尤为重要。

聚脲涂层材料在实际服役状态下,环境条件比较复杂,影响性能劣化的因素众多。Atif Mohammed Shaik 等^[25]将聚脲长时间暴露于紫外线辐射下,研究其微观结构。结果表明,紫外辐射对原始聚脲的结构产生了巨大影响,紫外辐射会诱导裂纹扩展到核心,导致其过早破坏,从而危及结构的完整性。George Youssef 等^[26]将 6 组样本连续暴露在不同时间的紫外线辐射下长达 18 周,研究聚脲的动态力学性能随紫外线照射时间的变化。结果发现,随着加载时间的增加或聚脲在高温下工作,紫外线暴露和温度对性能的影响变得高度耦合。

聚脲材料在高温、潮湿环境共同作用下使用是一种常见情况,其优异的耐热和湿热老化性能与其内部分子结构有关,研究人员对此进行了相关研究。车凯圆^[27]对聚脲涂层在自然曝晒环境和氙弧灯加速环境下的氢键行为及相分离形态进行研究。研究结果显示,从微观上看,涂层表面出现的孔洞和微裂纹是表面性能下降的重要原因,而老化后的涂层分子间的作用力降低,是导致涂

层力学性能下降的原因。周中行^[28]对单组分聚脲涂层材料进行室内加速老化试验研究,观察各时段涂层的外观和扫描电子显微镜照片。结果发现,单组分聚脲涂层材料中脲键的含量主要影响涂层材料的拉伸性能,氢键和羟基含量主要影响涂层材料的粘结强度。Kaiyuan Che 等^[29]研究了聚脲涂层在海洋大气中暴露 150 天后的老化行为,通过 ATR-FTIR 和 XPS 对其机理进行了分析。结果表明,在老化过程中,N-H、C=O 和 C-O-C 链断裂明显,脲羰基区氢键化程度呈下降趋势,软段和硬段的相对含量发生显著变化,增加了相分离程度。

3 结 语

目前,由于水利工程中对混凝土结构的耐久性提出了越来越高的要求,混凝土表面防护涂层材料得到了广泛应用,而聚脲涂层因其自身具备的其他材料无可比拟的优异性能,在各种复杂环境中都能起到较好的防护作用。与传统涂层相比,聚脲涂层技术有诸多优点,它具有良好的物理化学性能,如较高的拉伸强度、较好的耐候性和耐腐蚀性等。

中国大力提倡使用各种环保型防护涂层,涂层的耐久性成为了主要问题。自聚脲涂层技术研发以来,研究人员们都关注于单因素作用下聚脲涂层的耐久性研究,并且在涂层老化方面形成了较为成熟的理论体系,但在大温差、紫外线、荷载等多种因素耦合作用下的研究较为少见,追其原因,可能是室内老化试验仪器难以改装以满足多种因素同时耦合作用的要求,这是聚脲涂层要研究的一个方向。如何定性分析聚脲涂层的老化机理,有效降低涂层老化,提高涂层服役寿命,开发性能更优的涂层,将是未来研究的重要方向。

参考文献:

[1] Safiuddin M. Concrete damage in field conditions and protective sealer and coating systems [J]. Coatings, 2017, 7 (7): 90.

[2] 王媛怡,陈亮,汪在芹. 水工混凝土大坝表面防护涂层材料研究进展 [J]. 材料导报, 2016, 30 (9): 81-86.

[3] Pan X, Shi Z, Shi C, et al. A review on concrete surface treatment Part I: Types and mechanisms [J]. Construction and Building Materials, 2017, 132: 578-590.

[4] 边美华,彭家宁,尹立群,等. 有机防腐涂层加速试验方

法和评价技术进展 [J]. 材料保护, 2019, 52 (7): 128-134.

[5] Wang H, Feng P, Lv Y, et al. A comparative study on UV degradation of organic coatings for concrete; Structure, adhesion, and protection performance [J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 149: 105892.

[6] 汪在芹, 梁慧, 冯菁, 等. 聚脲复合涂层材料的改性和耐老化性能研究 [J]. 水力发电, 2017, 43 (10): 111-114.

[7] Ma S, Van Heeswijk E P, Noordover B A, et al. Isocyanate - Free Approach to Water - Borne Polyurea Dispersions and Coatings [J]. ChemSusChem, 2018, 11 (1): 149-158.

[8] Ping L, Jing L, Mingliang M, et al. Research on Seawater Corrosion Resistance of Spray Polyurea Protective Coating [C]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018: 012017.

[9] Lyon S B, Bingham R, Mills D J. Advances in corrosion protection by organic coatings; What we know and what we would like to know [J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 102: 2-7.

[10] Iqbal N, Tripathi M, Parthasarathy S, et al. Aromatic versus aliphatic; hydrogen bonding pattern in chain - extended high - performance polyurea [J]. ChemistrySelect, 2018, 3 (7): 1976-1982.

[11] Iqbal N, Sharma P, Kumar D, et al. Protective polyurea coatings for enhanced blast survivability of concrete [J]. Construction and Building Materials, 2018, 175: 682-690.

[12] Feng L, Iroh J O. Polyimide - polyurea copolymer coating with outstanding corrosion inhibition properties [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135 (9): 45861.

[13] Mforsoh I N, Leblanc J, Shukla A. Constitutive compressive behavior of polyurea with exposure to aggressive marine environments [J]. Polymer Testing, 2020, 85: 106450.

[14] Arunkumar T, Ramachandran S. Surface coating and characterisation of polyurea for liquid storage [J]. International Journal of Ambient Energy, 2017, 38 (8): 781-787.

[15] Szafran J, Matusiak A. Crushing strength of concrete rings with a polyurea reinforce system [J]. Tunnelling and Underground Space Technology, 2020, 101: 103407.

[16] 林静. 喷涂聚脲防护涂层耐腐蚀性能及长期自然曝晒老化性能研究 [D]. 青岛理工大学, 2018.

[17] 李珍, 冯菁, 韩炜, 等. 水工建筑物混凝土新型防护材料研究与应用 [J]. 长江科学院院报, 2021, 38 (10): 140-147.

[18] Mohotti D, Ngo T, Raman S N, et al. Plastic deformation of polyurea coated composite aluminium plates subjected to low velocity impact [J]. Materials & Design (1980-2015), 2014, 56: 696-713.

[19] Sirrine J M, Schexnayder S A, Dennis J M, et al. Urea as a monomer for isocyanate-free synthesis of segmented poly (dimethyl siloxane) polyureas [J]. Polymer, 2018, 154: 225-232.

[20] 梁慧, 汪在芹, 廖灵敏, 等. 聚脲复合涂料体系的设计与耐候性研究 [J]. 水力发电, 2019, 45 (2): 111-114.

[21] 魏涛, 廖灵敏, 韩炜, 等. CW 系列混凝土表面保护修补材料研究与应用 [J]. 长江科学院院报, 2011, 28(10): 175-179.

[22] 韩炜, 梁慧, 李珍, 等. 新型水免疫聚脲混凝土表面防护材料研究 [J]. 长江科学院院报, 2021, 38(11): 135-141.

[23] 黄微波, 谢远伟, 胡晓, 等. 海洋大气环境下纯聚脲重防腐涂层耐久性研究 [J]. 材料导报, 2013, 27 (6): 23-26.

[24] 李炳奇, 刘小楠, 李云途. 水工结构聚脲防渗透层的力学性能与寿命预测研究 [J]. 水利学报, 2020, 51 (3): 268-275.

[25] Shaik A M, Huynh N U, Youssef G. Micromechanical behavior of ultraviolet-exposed polyurea [J]. Mechanics of Materials, 2020, 140: 103244.

[26] Youssef G, Whitten I. Dynamic properties of ultraviolet-exposed polyurea [J]. Mechanics of Time-Dependent Materials, 2017, 21 (3): 351-363.

[27] 车凯圆. 海洋环境下聚脲涂层老化行为及机理研究 [D]. 青岛理工大学, 2019.

[28] 周中行. 单组份聚脲老化性能和机理研究 [D]. 长江科学院, 2020.

[29] Che K, Lyu P, Wan F, et al. Investigations on Aging Behavior and Mechanism of Polyurea Coating in Marine Atmosphere [J]. Materials, 2019, 12(21): 3636.

作者简介:

刘建(1987-),男,江西于都人,工程师,本科,主要从事高速公路项目管理研究;

梁慧(1986-),女,湖北潜江人,高级工程师,博士,从事新型水工建筑材料的研发与推广工作;

朱泽文(1985-),男,湖南邵阳人,高级工程师,博士,主要从事桥梁加固及养护技术研究;

邱兴飞(1987-),男,安徽亳州人,工程师,本科,主要从事高速公路项目管理研究;

毛琳(1994-),女,江西抚州人,工程师,硕士,主要从事装配式桥梁接缝技术研究;

张恺(1984-),男,福建福鼎人,高级工程师,博士,主要研究路面材料性能;

刘梦颖(1998-),女,安徽滁州人,在读硕士研究生,主要从事聚脲类混凝土防护涂层研究.

(编辑:廖益斌)