

海洋结构超长寿命纯聚脲防护材料与技术研究*

吕平 冯艳珠

(青岛理工大学功能材料研究所, 山东 青岛 266033)

摘要 阐述了海洋环境对结构耐久性的影响,介绍了纯聚脲技术的优势以及在港珠澳跨海大桥和胶州湾跨海大桥的应用。通过附着力跟踪测试、扫描电镜(SEM)和 Fourier 变换红外光谱(FTIR)实验方法,考察了纯聚脲材料的附着性能,经盐雾老化以及紫外线/盐雾循环老化后的表面形貌、结构形态。研究结果显示,纯聚脲材料具有优异的附着能力,抵抗盐雾及紫外线/盐雾循环老化的能力较强,纯聚脲技术具有突出的长期防护效果,可以胜任跨海大桥的百年防护任务。

关键词 海洋结构;耐久性;纯聚脲技术;防护

引言

21世纪是海洋的世纪,随着我国海洋开发进程的加速,海洋结构防护及耐久性研究已经成为当前的一个重大问题。其中溶解于海水的氯化物、硫酸盐等严重影响了沿海地区混凝土结构及金属结构的耐久性。纯聚脲技术的出现使海上桥梁工程实现超长寿命服役成为可能,是腐蚀与防护领域的重大突破,将在我国海洋设施腐蚀防护中发挥重要作用。

1 海洋环境的影响及纯聚脲技术

海洋腐蚀环境非常复杂,海水是一种腐蚀性很强的天然电解质,含有多种盐分,电阻性阻滞很小。因此,位于海洋环境的混凝土结构与金属结构的耐久性问题一直困扰着工程界。

1.1 海洋环境对结构耐久性的影响

影响结构性能的主要因素可分为三类:荷载、灾害、环境。其中荷载和灾害主要对结构的安全性产生影响,研究也相对较多;而环境因素主要对结构的耐久性产生影响,由于这类影响的长期性和隐蔽性,

长期以来并未获得足够的重视。特别是处于海洋环境的混凝土结构和金属结构,环境对耐久性的影响更加严重,不仅会造成经济上的损失,也给结构的安全性带来巨大隐患。

1.2 纯聚脲技术

纯聚脲技术是继高固体份材料、水性材料、光固化材料和粉末材料等低污染涂装技术之后,研制开发的一种新型高性能材料,具有无溶剂、无污染的特点,从根本上解决了在使用喷涂弹性体时,困扰施工界的重大技术难题。纯聚脲技术具有许多优异性能。

1.2.1 超长的耐老化性及耐腐蚀性

世界聚脲技术发明人 Primeaux^[1]通过加速老化实验表明了纯聚脲材料的寿命在75年以上。青岛理工大学功能材料研究所进行的大量加速老化实验及工程应用研究^[2-6]也证明了 Primeaux 的结论。

1.2.2 便捷的施工性能

喷涂纯聚脲技术采用机械化连续喷涂施工,一次施工即可达到设计的厚度要求,固化速度快,能迅速在被施工物体表面形成厚度达数毫米的涂层,并且在垂直物体表面施工时,不产生流挂现象,完成涂装后马上可以投入使用,对节约人力、物力,保证工

收稿日期:2016-04-28

* 国家自然科学基金(51378269)资助

作者简介:吕平(1964—),女,教授,博士,主要从事新型建筑材料、混凝土耐久性防护领域的理论研究和实践应用。E-mail: 13964222593@163.com

程进度,创造经济效益具有重要意义。

1.2.3 出色的封闭性能及力学性能

纯聚脲材料拥有 100% 固含量,涂层固化过程不会像传统涂料那样向周围环境挥发有机化合物(VOC)或水分,故形成的涂层致密、连续、无针孔,这样形成的保护层可将被保护的混凝土结构与外界的腐蚀介质隔离,起到有效的保护作用。

1.2.4 优良的环保性能

在现代工程中,材料的环保性能是重要的性能指标之一。喷涂纯聚脲技术是一种新型无污染的环保施工技术,其环保性主要体现在两个方面:

(1) 施工过程的环境友好性,不含任何挥发性有机物,不会对周围环境造成污染。

(2) 聚脲涂层在服役过程中,不会析出有害物质,不会污染水质,可以达到饮用水的相关标准,对影响海洋环境较小。

2 喷涂纯聚脲在桥梁工程中的应用案例

基于聚脲材料优异的性能,目前我国已被广泛的应用,如北京奥运会场馆、青岛胶州湾跨海大桥、京沪高铁和港珠澳跨海大桥沉管隧道部分。聚脲已被越来越多的人认知,也在越来越重大的工程中得到应用,聚脲技术已经渐渐成为新世纪最具发展前途的材料之一。

2.1 在港珠澳大桥的应用

港珠澳大桥设计服役年限 120 年,这就意味着聚脲防护涂层的服役年限不得低于 120 年。施工现场喷涂聚脲防护涂层的厚度只有 2 mm,要求聚脲防护涂层不仅要具有良好的耐介质腐蚀性能、耐海砂冲磨性能、抗氯离子渗透性能,还要求聚脲防护具有优异的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度等力学性能;此外,聚脲涂层与混凝土基材的附着力必须达到要求,否则一旦与基材脱开,就失去了应有的防护作用,这将给沉管隧道乃至港珠澳大桥整个工程带来无法弥补的损失。

聚脲涂层因其优异的综合性能^[7-9]而成为防护领域的佼佼者,同时也因其易于施工的技术特点得以在港珠澳大桥(沉管隧道节点防护)工程中应用。港珠澳大桥聚脲防护工程施工步骤主要为:①通过打磨去除混凝土表面浮浆;②在打磨后的混凝土表面刮涂腻子,以封闭打磨后混凝土的孔洞;③在腻子

表面刷涂底漆,待底漆表干后进行聚脲喷涂。结合港珠澳大桥聚脲工程现场实际情况,本文中基材处理系统包括底漆及腻子两方面。图 1 为港珠澳沉管隧道聚脲防护涂层体系示意图。

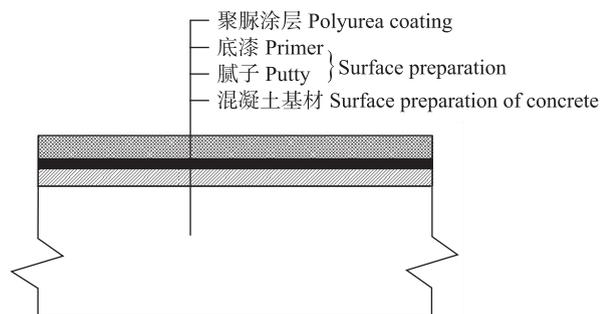


图 1 港珠澳沉管隧道聚脲防护涂层体系示意图

Fig.1 Schematic diagram of Polyurea protective coating system of Hongkong-Zhuhai-Macao Bridge

2.2 在青岛海湾大桥的应用

青岛海湾大桥是我国北方冰冻海域首座特大型桥梁集群工程,在我国北方冰冻地区首次提出了 100 年设计寿命标准。大桥所处胶州湾海域年极端温差可达 50℃,冰冻期约 2 个月,海水盐度范围 29.4%~32.9%;此外还受运动荷载、盐雾、台风、暴雨、工业排放物等多重腐蚀因素的综合作用,腐蚀环境远比我国其它海域恶劣,仅靠常规防护手段无法达到腐蚀防护要求,必须采用先进的涂层技术进行防护。在传统防护涂层不能满足严酷环境和施工条件的特殊情况下,喷涂纯聚脲技术脱颖而出,成为了保护胶州湾大桥的最佳选择。

胶州湾大桥腐蚀最严重的区域为处于浪溅区和潮汐区的钢筋混凝土桥墩和承台。2011 年,采用纯聚脲材料 Qtech-411 对该桥 63# 和 64# 桥墩,即红岛航道桥主桥塔的混凝土承台进行了喷涂防护施工,该工程历时 40 多天,施工人员克服了远离陆地、无淡水、无电、风大浪高、海水倒灌等不利因素的影响,依靠喷涂纯聚脲技术便捷的施工性能圆满的完成了施工作业,整个涂层连续致密,附着良好。

在混凝土承台喷涂聚脲施工过程中,承台外围的防浪钢板也进行了防腐作业,不过防浪板的防护方法为手工涂刷环氧漆,而非喷涂聚脲。一个月后进行工程回访时,发现之前涂刷的环氧漆已经开始出现变脆剥落,防浪钢板已经出现一定程度的锈蚀,而聚脲防护层则完好无损。这个现象极好的证明了纯聚脲材料优于传统防腐涂料的强效防腐性能。

3 纯聚脲性能研究

3.1 附着力研究

聚脲涂层防护失效往往不是因为聚脲涂层的性能达不到要求,失效的主要原因之一在于涂层与基层之间的附着力差,造成涂层与基层之间界面破坏。因此提高聚脲涂层与基层之间的附着力是达到防护目的的关键所在。笔者研究了环氧类和聚氨酯类底

漆的附着性,基材为混凝土时,先用角向磨光机打磨掉表面的浮浆,然后用抹布擦拭干净混凝土表面的浮尘,再分别刷涂 112、113 和 601 三种底漆,晾干后喷涂聚脲涂层,喷涂厚度控制在 2 mm 左右。将试样分别置于标准实验室环境和高温(60℃)、高湿(90%)两种不同环境中进行养护,在养护时间为 1~7 d 和 15 d 时,测试其附着力。实验结果如表 1 所示。

表 1 不同温度养护条件下聚脲涂层对混凝土附着力测试结果

(单位:MPa)

Table 1 Adhesion between the polyurea coating and concrete under different temperature curing conditions

(Unit: MPa)

养护时间(d) Curing time(d)	实验室条件养护 Laboratory condition maintenance			高温高湿条件养护 Maintenance of high temperature and humidity condition		
	112 聚氨酯底漆 112 Polyurethane	113 聚氨酯底漆 113 Polyurethane	601 聚氨酯改性底漆 601 Polyurethane	112 聚氨酯底漆 112 Polyurethane	113 聚氨酯底漆 113 Polyurethane	601 聚氨酯改性底漆 601 Polyurethane
	primer	primer	modified primer	primer	primer	modified primer
1	1.04	4.89	6.37	2.75	3.03	3.57
2	1.68	5.59	6.24	2.62	4.15	5.46
3	2.48	5.68	6.73	1.22	4.78	5.47
4	2.50	5.63	6.74	1.01	4.72	5.89
5	2.70	5.70	6.96	0.96	3.77	5.90
6	2.77	5.72	7.23	0.81	3.05	5.92
7	2.74	5.78	7.24	0.56	2.66	5.96
15	2.76	5.75	7.24	0.12	1.25	5.58

由表 1 的实验数据可知:在标准实验室养护条件下养护时间达到 1 d、3 d、5 d、7 d 和 15 d 时,对于 112 聚氨酯底漆,测得其与混凝土的附着力分别为 1.04 MPa、2.48 MPa、2.70 MPa、2.74 MPa 和 2.76 MPa。对于 113 聚氨酯底漆,测得其与混凝土的附着力分别为 4.89 MPa、5.68 MPa、5.70 MPa、5.78 MPa 和 5.75 MPa。对于 601 聚氨酯改性底漆,测得其与混凝土的附着力分别为 6.37 MPa、6.73 MPa、6.96 MPa、7.24 MPa 和 7.24 MPa。在高温(60℃)高湿(90%)养护条件下养护时间达到 1 d、3 d、5 d、7 d 和 15 d 时,对于 112 聚氨酯底漆,测得其与混凝土的附着力分别为 2.75 MPa、1.22 MPa、0.96 MPa、0.56 MPa 和 0.12 MPa。对于 113 聚氨酯底漆,测得其与混凝土的附着力分别为 3.03 MPa、4.78 MPa、3.77 MPa、2.66 MPa 和 1.25 MPa。对于 601 聚氨酯改性底漆,测得其与混凝土的附着力分别为 3.57 MPa、5.47 MPa、5.90 MPa、5.96 MPa 和 5.58 MPa。

3.2 表面形貌

首先采用 SEM 考察盐雾老化和紫外线/盐雾循环老化对纯聚脲涂层微观形貌的影响。在盐雾箱中暴露 10 周后,涂层表面密实、连续,表明这个阶段的

盐雾腐蚀没有对涂层产生影响。从腐蚀 25 周的断面形貌图可以看出,涂层表面仍保持密实状态,未出现局部腐蚀,且涂层与砂浆基材粘结牢固,没有产生界面破坏。这是由于三官能团 PAE 与 NCO 交联反应形成的聚脲涂层结构致密、大分子链间作用力强,因此能够很好地抵抗盐雾的侵蚀,不产生破坏。

由老化 10 周的 SEM 图可以明显地看出,在紫外线/盐雾循环腐蚀条件下,样品局部表面已产生了腐蚀孔洞。这是由于在紫外线和氧等腐蚀介质的综合作用引起聚脲分子链断裂,开始降解。随着老化的进行,涂层表面形貌产生了进一步的变化。在循环条件下暴露 25 周后,孔洞和裂纹等缺陷已由表面扩展至内部,且数量增多。此外,腐蚀还造成涂层从基材表面剥离,涂层完全失去保护作用。

SEM 研究结果表明,紫外线/盐雾循环老化对于 PAE 聚脲涂层的腐蚀作用远远大于单纯的盐雾老化。

3.3 结构形态

聚脲涂层老化前、盐雾老化以及紫外线/盐雾循环老化 25 周后的 FTIR 谱图中,3360 cm^{-1} (硬段 N—H),1600~1700 cm^{-1} (硬段 C=O),1530 cm^{-1}

(硬段 C—N) 等特征峰的出现表明样品中存在脲键—NHCONR—。盐雾老化 25 周后涂层 FTIR 谱图与老化前相比总体上变化很小,因此,老化前后涂层表面形貌及耐蚀性没有明显变化。

紫外线/盐雾循环老化 25 周后聚脲涂层结构形态变化显著。3360 cm^{-1} 附近仲氨基 NH 伸缩振动吸收峰减弱、变宽,并向高波数移动,说明硬段 N—H 发生了断裂,同时氢键化程度降低;峰形变宽可能是由于样品光氧化后生成的 O—H 与 N—H 吸收带重叠造成的。1600 ~ 1700 cm^{-1} 附近的脲羰基吸收峰减弱、变宽且不易区分,表明羰基 C=O 发生了断裂。540 cm^{-1} 附近 C—N 伸缩振动减弱,表明 C—N 键发生了断裂,生成的胺进一步氧化,致使 N—H 吸收峰也减弱。在硬段相分子链破坏的同时,软段相也产生了更加明显的变化。2860 ~ 2970 cm^{-1} 范围 C—H 伸缩振动明显减弱,可能是 D2000 侧甲基和亚甲基 C—H 断裂,1100 cm^{-1} 附近醚键 C—O—C 伸缩振动几乎消失,可能是脂肪醚 C—O 发生了断裂。

上述 FTIR 研究表明,紫外线/盐循环老化对聚脲涂层的结构影响很大,聚脲软段相和硬段相均有分子键断裂,发生降解,软段相破坏更加明显。此外,硬段的有序度降低,结构向热力学不稳定状态转变,加剧了腐蚀的进程。这已从前面的表面形貌研究中得到了证实。

4 结语

随着科学技术的发展,海洋资源的开发也将不断扩大,人们也意识到了海洋环境影响的重要性。随着纯聚脲材料的发展,其优异的防腐蚀性能得以发掘,在国内外的各个建筑领域的应用得到迅速发展,纯聚脲材料的使用,使结构的“百年不坏”变成了可能。在合格施工工艺的保证下,纯聚脲材料在

经受环境变换、荷载冲击等严酷考验后,仍保持较好质量。纯聚脲材料随着新兴技术的发展得到不断的完善,至今已渐渐趋于成熟,但仍有很大的潜力,需要我们继续研究和不断发展。

参考文献

- [1] Primeaux D J, Elastomer P. Technology: history, chemistry & basic formul-ating techniques. Proceedings of the 9th PDA Annual conference, Feb, Atlanta, USA, 2008: 18-20
- [2] Huang W B, Zhang J, Li X M, et al. Aging behavior of polyaspartic polyurea under salt-fog exposure studied by electrochemical impedance spectroscopy. *Advanced Materials Research*, 2012, 455-456: 760-764
- [3] Huang W B, Xiang J Y, Lv P, et al. Study on mechanical properties aging of spray pure polyurea for hydraulic concrete protection. *Advanced Materials Research*, 2011, 374-377: 1325-1329
- [4] Huang W B, Liu X D, Lu P, et al. Evaluation of the properties of polyaspartic polyurea coated concrete subjected to the co-action of freeze-thaw cycles and NaCl solution immersion. *Materials Science Forum. Trans. Tech. Publications*, 2011, 689: 336-342
- [5] Lv P, Li X M, Huang W B. Effect of dry-wet circulation and temperature change on properties of polyurea coatings. *Advanced Materials Research*, 2010, 150-151: 1203-1208
- [6] 黄微波, 向佳瑜, 姜琳琳, 等. 水利工程防护用纯聚脲技术研究及应用. *新型建筑材料*, 2012, 39(4): 7-9. Huang W B, Xiang J Y, Jiang L L, et al. Study on pure polyurea protective technology and applications of hydraulic engineering. *New Building Materials*, 2012, 39(4): 7-9
- [7] Huang W B, Lv P. Dependence of dynamic mechanical property and morphology of polyaspartic esters based polyurea on curing temperature. *Polym. Eng. Sci.*, 2010, 26(3): 72-74
- [8] 吕平. 多功能喷涂聚脲材料的施工技术. *建筑技术*, 2004, 35(7): 523-525. Lv P. Construction technology for multi-functional sprayed polyurea material. *Architecture Technology*, 2004, 35(7): 523-525
- [9] Huang W B, Lv P, Zhang J, et al. Properties of aliphatic polyurea coated concrete under salt fog exposure. *Advanced Materials Research*, 2011, 168: 1010-1015

STUDY ON ULTRA-LONG LIFE PROTECTION MATERIALS AND TECHNOLOGY FOR MARINE STRUCTURES

Lv Ping Feng Yanzhu

(Functional Materials Research Institute, Qingdao Technological University, Qingdao, Shandong 266033, China)

Abstract The paper briefly describes the influence of marine environment on the durability of structures, introduces the technological advantage of pure polyurea technology, the application of Hongkong-Zhuhai-Macao bridge and Qingdao Bay Bridge. The adhesion performance and the surface appearance and structural morphology of pure polyurea materials after the salt-fog and UV/salt-fog alternating were investigated through tracking adhesion test, scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The result shows that, pure polyurea material has excellent adhesive ability and strong resistance to salt-fog and UV/salt-fog alternating, and it has excellent long-term protective ability. Pure polyurea technology can undertake the hundred mission of protection to bay bridge.

Key words Marine structures; Durability; Pure polyurea technology; Protection