

拜耳防腐蚀聚氨酯涂料 技术发展及其在欧美工程中的应用

胥元达

(拜耳材料科技业务拓展部,上海市 200120)

摘要:该文介绍了防腐蚀聚氨酯技术的优势及其发展,并列举了该技术在欧美一些工程中的实际应用。

关键词:防腐蚀聚氨酯;技术发展;欧美工程;应用

中图分类号:TU561.67 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-7716(2006)05-0187-04

0 前言

作为全球聚氨酯技术的领导者,拜耳数十年来始终致力于推动聚氨酯向“更新、更好、更高”的方向发展,拜耳聚氨酯技术的发展为欧美的环境保护要求提供了技术和材料上的保证。拜耳的天氨酸酯聚脲、水性聚氨酯及UV固化聚氨酯等技术的创新和发展,事实上为环保和“人保”两个方面都作出了贡献;同时针对欧美对高性能涂料及节约人力成本的需求,拜耳也着重研发了高功能兼顾高效率聚氨酯涂料技术,单组份湿固化聚氨酯便是其中之一。

在拜耳聚氨酯技术的全面发展的同时,作为防腐蚀聚氨酯技术,单组份湿固化聚氨酯和天氨酸酯聚脲已经取得了长足的进步,并在欧美市场适应了防蚀涂料向“高效率、使用简单及高功能环境友好型”方向发展的要求,并因此在欧美市场得到了广泛和成功地应用。

就中国市场而言,自改革开放以来中国经济发展已取得了举世瞩目的成就,中国的综合国力的和人民生活水平已得到大幅增强和稳定提高,为了实现可持续发展,国家“十一五”规划中已经重点突出了环境保护与高效节能对中国持续发展的战略意义,“十一五”规划的战略要求将为拜耳聚氨酯诸多新技术在中国的发展和应用提供巨大空间和平台。限于篇幅本文将重点介绍防蚀聚氨酯技术(单组份湿固化聚氨酯和天氨酸酯聚脲)及其在欧美工程中的应用,以期为中国工程应用及难题解决提供相关技术参考和支持。

1 防腐蚀聚氨酯概述

防蚀聚氨酯不仅可以有效防止环境腐蚀,还能保持外观、颜色和光泽度长久稳定;此外,聚氨

酯涂料还具有优良的耐化学性、低温固化和覆涂性;更为重要的是,与其他涂料相比,聚氨酯涂层系统的生命周期成本最低,并能达到欧美关于VOC 2.8 lbs./gal的排放标准。其优秀的化学性能、较好的经济效益及低VOC标准赢得越来越多的专业人士和终端用户的认可,数十年的工程历史记录也证明了聚氨酯涂料综合性能卓越。

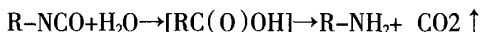
除了常规双组份聚氨酯技术外,单组份湿固化聚氨酯和天氨酸酯聚脲也拓展了聚氨酯在防腐蚀涂料领域的应用空间,并为许多工程难题的解决提供了技术方案。

2 拜耳防腐蚀聚氨酯技术发展的简介

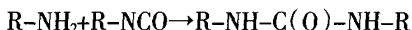
2.1 单组份湿固化聚氨酯(MCU)及其性能优势

简单地说,湿固化聚氨酯(通常称为MCU)是利用空气中的水汽与异氰酸酯反应生成胺,胺再与剩余的异氰酸酯反应生成聚脲,如下式所示的两步反应的机理:

反应 1:



反应 2:



拜耳加强了该技术作为工程涂料应用的进一步研发,解决了MCU的贮存稳定性和施工稳定性的难题,扬长避短,实现了将MCU在工程应用中性能优势的发挥。

由于湿固化聚氨酯拥有诸多应用优点,使它成为一种越来越受欢迎的防腐蚀涂料,其主要性能优势主要体现为以下几点:

(1)单组份,方便施工;

(2)低温固化,可用于冰点以下的温度(最低达 -5°C),可保证多季节施工;

(3)耐化学性极强,用于重防蚀;

(4)无露点限制,可用于冷湿表面;

(5)涂层表干快,覆涂时间短,生产效率高。

2.2 天氨酸酯聚脲及其性能优势

收稿日期:2006-07-05

作者简介:胥元达(1969-),男,江苏扬州人,工程师,经理,从事化学工程及应用技术工作。

天氨基酸酯聚脲的化学研究始于20世纪90年代早期,它是脂肪族的异氰酸酯与聚天氨基酸酯树脂(一种脂肪族仲二胺)的加成聚合物,与常规的MDI基聚脲相比,聚天氨基酸酯树脂的空间位阻结构(见图1)和仲胺化学结构降低了其化学反应活性,成功实现了天氨基酸酯聚脲用常规喷涂设备(甚至刷涂、滚涂)的施工问题,从而避免了常规MDI基聚脲那样必须配备昂贵的双组份热喷涂才可施工的困难,而且天氨基酸酯聚脲饱和的脂肪族结构(见图2)也保证其具备优良的耐UV、光泽和色泽稳定性,天氨基酸酯聚脲是一种名符其实的高功能的面层涂料。

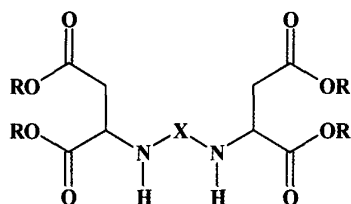


图1 聚天氨基酸酯树脂空间位阻结构

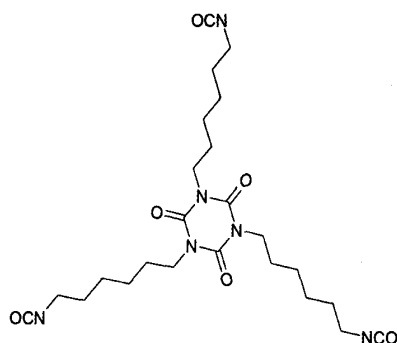


图2 脂肪族 HDI 三聚体结构

聚天氨基酸酯树脂是拜耳的专利技术和产品,拜耳的 Desmophen NH1520 (NH1521)、NH1420 和 NH1220 氨基树脂都可与 Desmodur 的 HDI 基或 IPDI 基的固化剂进行加成聚合生成天氨基酸酯聚脲的系列产品,用于工程实践,天氨基酸酯聚脲主要性能优势主要体现为以下几点:

(1)环境友好型,近100%固含,0 VOC;

(2)多种固化速度,施工简单,厚膜型(一次涂膜厚度可达375 μm DFT);

(3)脂肪族结构,优良的耐候性和表现性能;

(4)优秀的耐腐蚀和耐化学品性

2.3 湿固化聚氨酯与天氨基酸酯聚脲综合体系的优势

湿固化聚氨酯与天氨基酸酯聚脲分别可作为涂装系统中的底/中(面)涂和面涂使用,实践证明两种产品的配套使用,会实现两种产品优势互补、相辅相成,得到综合体系优势的最大化,该配套将是拜耳在中国乃至亚太地区重点推广的防护聚氨酯体系。

2.3.1 快速处理涂层系统 (Rapid Deployment System)

由于湿固化聚氨酯与天氨基酸酯聚脲同时具备了覆涂间隔短、固化反应快的特点,两种产品在同一系统共同使用,使其快速特性叠加,形成快速处理涂层系统,其与常规系统之比较见表1。

例如,通往 California 州主要高速公路车流量很大,交通非常繁忙,而公路立交钢桥年久锈蚀非常严重,需要修复一新,California 州公路管理部门要求不能影响交通正常运行,经过多方讨论,最后选定现场喷砂处理后进行快速处理系统涂装修复方案,只耗用10 h即完成喷砂除锈及重防腐涂装所有施工(见图3),将对交通影响程度降低到了最低。

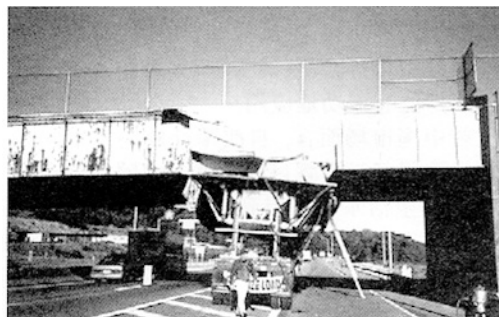


图3 高速公路立交桥锈蚀涂层快速修复

2.3.2 高性能重防腐体系

湿固化聚氨酯与天氨基酸酯聚脲又同时具备了耐腐蚀性能优越的特性,二者的配套使用又强化了体系的高性能、重防腐的工程优势。参照

表1 快速与常见涂装系统比较表

涂装系统	系统配套	涂层层数	涂层总体厚度(μm DFT)	正常重涂间隔	完成涂装的时间
常规系统	底涂:环氧富锌 @50 μm DFT	3~4	230	1 d	3~4 d
	中涂:环氧云铁 @80 μm DFT				
	面涂:聚氨酯 2 × 50 μm DFT				
快速处理系统	底涂:MCU 富锌 @80 μm DFT 面涂:天氨基酸酯聚脲 @200 μm DFT	2	280	2~4 h	1 d

ASTM D 714-87 涂料起泡程度评估的标准试验方法,对下列涂装系统试样进行了 Prohesion 加速腐蚀试验 (ASTM D 5894)12 个周期和 ASTM B-117 盐雾 5 000 h 试验,涂层生锈和涂层鼓泡等级评定都保持在 10 级,试验证明湿固化聚氨酯与天氨基酸酯聚脲配套体系具有极其优秀的防腐性能(见图 4)。

试样体系:
底涂:湿固化聚氨酯富锌 @102 um DFT
面涂:天氨基酸酯聚脲 @150 um DFT

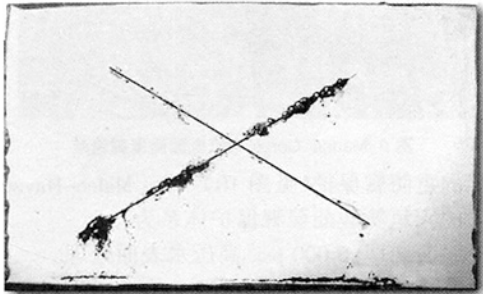


图 4 美国 Sherwin-Williams 试样经 ASTM B-117 盐雾 13 650 h 试验后涂层表面(未划线区域)保护完好

2.3.3 DTM(直接喷涂到基材)单层涂装系统

拜耳应北美客户的工程需要,成功研发了天氨基酸酯聚脲用于 DTM(直接喷涂到基材)单层涂装系统,即基材表面处理达到 SSPC SP10 (即 ISO 12944 Sa2.5)后不需要底涂的情况下,直接喷涂天氨基酸酯聚脲达 300 ~ 400 um DFT 完成面涂施工,从而实现了 DTM 涂装的流水线作业,生产效率非常高而且符合欧美涂料 VOC 含量的严格排放标准(见图 5)。



图 5 铁路机车天氨基酸酯聚脲 DTM 涂装

3 高性能防蚀聚氨酯在欧美工程中的应用

3.1 湿固化聚氨酯涂装彩虹桥(Rainbow Bridge)

在举世闻名的 Niagara 大瀑布不远处有一条横跨于美国和加拿大两国边界上也同样举世闻名的彩虹桥, Niagara 大瀑布 180 英尺高的瀑布水流

冲击形成的雾气弥散四周(见图 6),由于彩虹桥离 Niagara 大瀑布太近(1 000 m 以内),常年湿度很高,1998 年彩虹桥覆涂修新时,常规涂料系统因受到周围高湿度的影响,无法完成现场施工,经美、加两国专家多重论证,双方共同选择了湿固化聚氨酯体系,最终成功解决难题(见图 7)。

1998 年彩虹桥的修复涂装体系为:
SP:SSPC-SP10
表面处理:SSPC SP-10 (ISO 12944 Sa2.5)
底涂:单组份湿固化聚氨酯富锌底漆
中涂:单组份湿固化聚氨酯云铁中漆
面涂:单组份湿固化脂肪族聚氨酯面漆



图 6 Niagara Falls 雾气重重

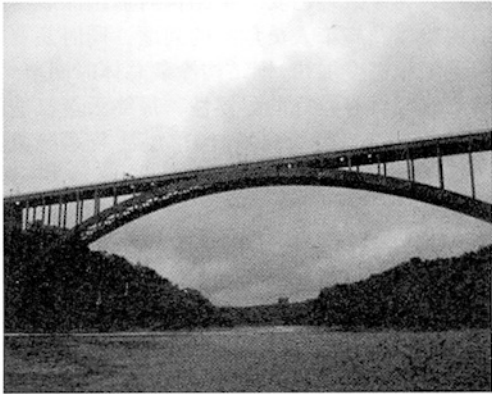


图 7 湿固化聚氨酯涂装 Rainbow Bridge

3.2 湿固化聚氨酯低温涂装 Safeco Field - Seattle

座落在西雅图的 Safeco Field 建于 1999 年,设有 47 000 个座位,11 000 t 钢材用于该体育场建设,因钢结构涂装需要在 -6℃下完成,常规涂料体系此时已难以反应固化,业主及建设方专家为确保如期完成项目,不致工程进度受阻,最终选择了湿固化聚氨酯体系解决此难题。而且由于湿固化聚氨酯是低表面处理漆,所以对基材处理

要求降低到 SSPC SP-6 (ISO 12944 Sa2), 也节约了成本, 共有 12 000 加仑涂料用于该项目钢结构涂装保护, 湿固化聚氨酯成功解决了工程中低温施工的难题(见图 8)。

1999 年 Safeco Field 体育场涂装体系为:

表面处理: SSPC SP-6 (ISO 12944 Sa2)

底涂: 单组份湿固化聚氨酯富锌底漆

面涂: 单组份湿固化脂肪族聚氨酯面漆

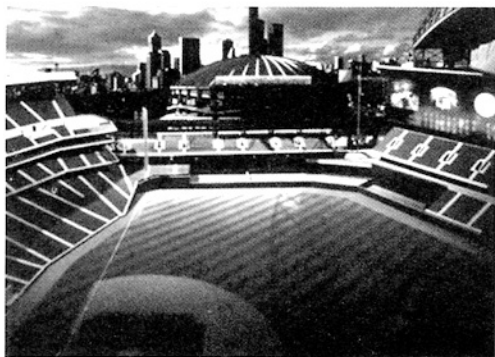


图 8 西雅图 Safeco Field 体育场

3.3 天氨氨酸酯聚脲涂装美国 Marine Corps 博物馆

Banker Steel 公司于 2005 年 6 月完成了美国 Marine Corps 博物馆的项目建设, 在博物馆建设过程中, 为了减轻已安装钢结构对后续涂装施工通道困难以及施工人员危险的问题, 同时还要保证为了工程进度加快, 钢结构涂装总体时间节约, 并要求涂层具有较好的耐候性, 最终天氨氨酸酯聚脲 DTM(直接喷涂到基材)单层涂装系统成了解决这些所有问题的方案。

DTM(直接喷涂到基材)单层涂装系统实际上具有了与环氧与聚氨酯双层体系相同的保护效用, 而且一次可厚膜喷涂达到 150 ~ 225 μm DFT, 不但提高了工程施工进度, 而且也节约了人力成本(见图 9)。

Marine Corps 博物馆涂装系统为:

表面处理: SSPC SP-6 (ISO 12944 Sa2)

单涂层: 脂肪族天氨氨酸酯聚脲面漆 @ 150 ~ 225 μm DFT

3.4 San Mateo-Hayward Bridge 天氨氨酸酯聚脲涂层保护

San Mateo-Hayward Bridge 是一座加州境内交通枢纽桥梁, 该桥梁设计使用寿命长达 125 a, 由于该桥梁横跨于海峡之上, 面临的自然条件和腐蚀环境都极为恶劣, 为保护该桥梁免受海水的高强度侵蚀, 天氨氨酸酯聚脲被指定作为混凝土

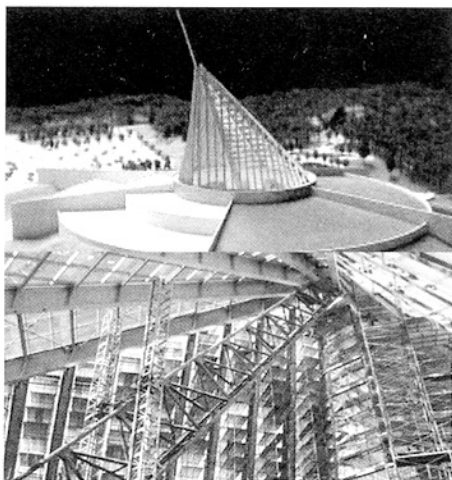


图 9 Marine Corps 天氨氨酸酯聚脲涂装

桥梁的重防腐保护(见图 10)。San Mateo-Hayward 桥梁的天氨氨酸酯聚脲保护体系为:

表面处理: 6 000 psi 高压水表面处理

底涂: 环氧底喷涂 @ 0.25 mm

中涂: 芳香族聚脲 @ 1.25 mm

面涂: 天氨氨酸酯聚脲面涂 @ 0.25 mm

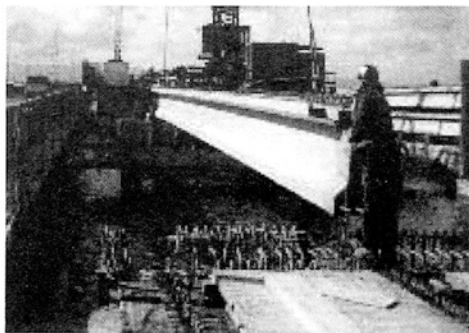


图 10 San Mateo-Hayward 桥天氨氨酸酯聚脲保护

4 结语

由于文章篇幅所限, 不能就单组份湿固化聚氨酯和天氨氨酸酯聚脲在欧美工程中使用的案例作更多的介绍。其实单组份湿固化聚氨酯在桥梁涂装方面的应用已是相当广泛, 诸如丹麦的 Storebaelt 大桥, 还有北美的 Forth Road 大桥、Messina 海峡大桥、Tarentum 铁桥、Homestead 桥、Smithfield 铁桥、Fort Pitt 桥等等。而且单组份湿固化聚氨酯还广泛应用于近海平台, 沿海贮罐、管道及港口机械的涂装和维护。天氨氨酸酯聚脲目前已开始用于对桥梁、工厂设备、体育馆等建筑物、岩石隧道等等工程设施的保护。

单组份湿固化聚氨酯和天氨氨酸(下转 193 页)

$$\begin{aligned}&+trE[u'u \mid D, \delta(y)=0] \\&=k_1s_1^2+ns_1^2 \\&=(k_1+n)s_1^2\end{aligned}$$

同理, $\delta(y)=\beta_2$ 的平均损失为:

$$E[L \mid D, \delta(y)=\hat{\beta}_2]=(n+k_1+k_2)s_2^2+L_a$$

式中, L_a 相当于引入 X_2 后对模型负责化的惩罚, a 表示 L_a 的值与模型的假定有关。两种平均损失比为:

$$\begin{aligned}R &= \frac{s_1^2}{s_2^2} \left(\frac{n+k_1}{n+k_1+k_2+L_a/s_2^2} \right) \\&= \frac{s_1^2/s_2^2}{(n+k_1+k_2+L_a/s_2^2)/(n+k_1)} \\&= \frac{F}{(n+k_1+k_2+L_a/s_2^2)/(n+k_1)}\end{aligned}$$

式中, 若 $R=1$, 表示两种损失相等, 其中 F 为传统回归分析中模型比较时的 F 统计量, 当 $F > \frac{n+k_1+k_2+L_a/s_2^2}{n+k_1}$ 时, 表示可以引入变量 X_2 , 反之不引入 X_2 为好。

通过以上的分析, 可以得到如下结论:

(1) 交通事故的发生是有自身原因的, 这些原因的统计数据可以作为自变量 X_t , 而交通事故数量是因变量 Y_t , 交通事故是上述原因的函数。

(2) 可以用 BMOM 方法来建立二者的关系

(3) 建立二者关系以后, 就可以得到交通事故数量 Y_t 服从正态分布的结论, 这样就可以得到交通事故数量小于一个预期值 C 的概率。

5 应用实例

(上接 190 页) 酯聚脲作为高功能的工程涂料已经在欧美工程实例中得到了证明, 也确实为许多工程难题提供了解决方案。我们将会看到, 随着这些技

利用全国 1970 ~ 1993 年的有关资料, 利用 BMOM 方法进行预测, 对变量进行筛选建立模型 $y_t=90.9224+0.0920x_{t-1}$, 其中 y_t 为第 t 年得交通事故总数 (单位为千起), x_{t-1} 为 $t-1$ 年得机动车保有量 (单位为万辆)。

$$\begin{aligned}\hat{\beta} &= (90.9224, 0.0920)' \\s^2 &= 1\,080\,000\end{aligned}$$

$$(X'X)^{-1} = \begin{pmatrix} 0.0778 & -5.7761E-05 \\ -5.7761E-05 & 9.2276E-08 \end{pmatrix}$$

现有 1993 年机动车保有量为 2 331.64 万辆, 那么 1994 年交通事故预测值应为 $Y_t \sim N(118.6078, 1\,140\,000)$, 这里给出 C 值以后就可以得到 $Y_t < C$ 的概率。

6 结语

该文引入了贝叶斯矩法 (BMOM) 用于预警交通事故, 该方法的主要优点在于有明确的分布函数, 可以知道交通事故发生小于某一个值 C 的概率, 因而用于交通预测和控制更加方便。当然交通事故的减少和预防, 并非单依靠某一个方法就可以达到的。

参考文献

[1] Arnold Zellner. Justin Tobias Further Results On Bayesian Method Of Moments Analysis Of The Multiple Regression Model [J]. International Economic Review, 2001, 42(1).
[2] 宁自军. 贝叶斯矩法在粮食安全预警中的应用 [J]. 2003, 18(2).
[3] 徐吉谦. 交通工程总论 [M]. 人民交通出版社.
[4] 公安部交通管理局. 全国交通事故资料汇编 [M]. 群众出版社, 1993.

胶州湾隧道年内开建

总投资 31.8 亿元的胶州湾海底隧道项目合作协议日前正式签约, 并将于年底前正式开工建设。

海底隧道项目将由青岛国信实业有限公司与上海上实(集团)有限公司共同出资建设。该项目南接薛家岛, 北连团岛, 下穿胶州湾湾口海域, 工程全长 6 170 m。隧道采用双向双洞六车道, 设计时速为 80 km, 路线等级为城市快速路, 预计建设期限为 3 到 4 年半。

经过前期认真详实的地质勘察, 有关部门和专家已经确定: 胶州湾海域地址情况基本搞清, 建设海底隧道的地质条件比较理想, 下一步在经过专家进一步论证、设计招标后, 将在年底前正式开工建设海底隧道。

术向中国乃至亚太地区的引进和推广, 其应用范围将会得到进一步的拓宽, 其工程应用的价值也将会得到进一步彰显和加强。