

海洋结构超长寿命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, 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,研究了不同温湿度养护条件对其附着性能的影响,考察了纯聚脲涂层经老化试验及QUV老化后的表面形貌、结构形态,介绍了纯聚脲技术在港珠澳跨海大桥和青岛跨海大桥的应用。研究结果显示,纯聚脲技术具有优异的长期防护效果,抵抗QUV老化的能力较好,可以应用于海洋设施腐蚀防护中。

关键词 海洋环境;结构耐久性;纯聚脲技术;防护材料

21世纪是海洋开发与应用的世纪,随着中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,将在中国海洋设施腐蚀防护中发挥重要作用。

1 海洋环境影响及纯聚脲技术

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

影响结构作用的主要因素可分为3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,人们研究也相对较多,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,一直以来未获得足够的重视。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大量损失,也给结构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(无)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。其主要优异性能有以下几点。

1) 超长的耐老化性及耐腐蚀性。世界聚脲技术发明者通过加速老化试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试验及工程应用研究^[1-5]也证明了这一结论。

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,完成涂装后可以马上投入使用,对节约人力、物力,保证工程进度、创造经济效益具有重要意义。

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发挥有机化合物(VOC)或水分,故形成的涂层致密、连续、无针孔,可有效地

将被保护的混凝土结构与外界的腐蚀介质隔离开,起到有效的保护作用。

4) 优良的环保性能。在现代工程中,材料的环保性能是重要指标之一。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,不会影响海洋环境。

2 纯聚脲涂层的性能

2.1 附着力

聚脲涂层防护失效往往不是因为性能达不到要求,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,涂层要发挥防护作用,必须与基材达到紧密的贴合^[6-7]。黄微波等^[8]研究了环氧类和聚氨酯类底漆的附着性,针对基材为混凝土时,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聚氨酯底漆、113聚氨酯底漆和601聚氨酯改性底漆,表干后喷涂聚

收稿日期:2016-08-04;修回日期:2016-09-21

基金项目:国家自然科学基金项目(51378269)

作者简介:吕平,教授,研究方向为新型建筑材料、混凝土耐久性防护,电子邮箱:13964222593@163.com

引用格式:吕平,冯艳珠.海洋结构超长寿命防护材料与技术[J].科技导报,2016,34(21):48-51;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2016.21.006

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。

由表 1 对两种不同养护条件下,3 种底漆性能的对比可以看出:刷涂 112 聚氨酯底漆应用在混凝土表面时,聚脲的附着力最低,且在高温高湿环境中极其不稳定,从实验的第 2 天就开始下降;刷涂 113 聚氨酯底漆,在常温环境下效果优异,但是在高温高湿的特殊环境进行实验时,113 聚氨酯底漆的性能出现很大浮动;刷涂 601 聚氨酯改性底漆后,进行聚脲喷涂,与常温条件下相比较,高温高湿条件下附着力虽然有明显下降,但仍保持在较高水平,且发展

到稳定值后没有出现明显下降的现象。分析其原因可能是高温环境下,聚氨酯底漆的链段活动变强,强度下降,普通聚氨酯底漆的耐热老化性能差,导致底漆本身的性能降低,从而使聚脲和基材之间的附着力减小。

2.2 表面形貌

QUV 加速老化试验前后聚脲涂层表面形貌变化对比如图 1 所示,图 1(a)为试验前放大 1000 倍的涂层表面形貌状况,表面平整、致密,无孔隙、无裂纹,能有效延缓水对涂层的渗透。图 1(b)为 QUV 加速老化试验 7200 h 后涂层表面形貌,其表面遍布裂纹。在紫外光作用下,涂层表面老化程度较大,水能轻易通过这些裂纹进入涂层内部,内部孔隙也将扩展、联通。

经 7200 h QUV 加速老化试验后,

采用剥离的方式将附着在钢板上的聚脲涂层拉开,可以发现,涂层内部孔隙已扩展至底面。因此,水分子能直接到达涂层与钢板界面,加速了涂层的失效及钢板的腐蚀。

2.3 结构形态

QUV 加速老化试验前、3600 h、7200 h 后涂层表面的 FT-IR 图谱如图 2 所示,对比其官能团特征吸收峰,实验前后有明显变化。

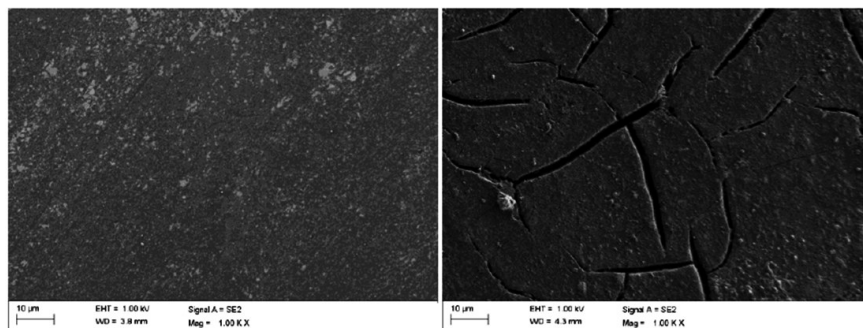
图 2 中曲线 a 是聚脲涂层 QUV 加速老化试验前的 FT-IR 图谱,各吸收峰分别为:3360 cm^{-1} 处是 N—H 键的伸缩振动峰,2965~2870 cm^{-1} 处是 C—H 键的伸缩振动峰,1600~1700 cm^{-1} 处是 C=O 键的伸缩振动峰,1540 cm^{-1} 处是苯环中的 C=C 键伸缩振动峰,1260 cm^{-1} 处是 C—N 键的伸缩振动峰,1100~1016 cm^{-1} 附近是 C—O—C 键的伸缩振动峰,800 cm^{-1} 处是 C—H 键的面外弯曲振动峰。试验时间达到 3600 h 时,涂层的 FT-IR 图谱发生明显变化,如图 2 中曲线 b 所示,与实验前的图谱相比, N—H、C—H、C—N、C=C 和 C—O—C 键的吸收峰值在实验过程中减弱较为明显, C=O 键的吸收峰则有明显的减弱和变宽现象。曲线 c 是实验 7200 h 后涂层的 FT-IR 图谱,与曲线 a 和 b 相比,发现 C=O 键吸收峰的减弱和变宽现象较严重,其他官能团的吸收峰已基本消失,难以观察。

由图 2 中曲线间的相互对比,可知聚脲涂层在试验过程中表面不断有分

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

Table 1 Concrete adhesion test results of polyurea coating in different temperature curing conditions

养护时间/d	实验室条件下养护的附着力/MPa			高温高湿条件下养护的附着力/MPa		
	112 聚氨酯底漆	113 聚氨酯底漆	601 聚氨酯改性底漆	112 聚氨酯底漆	113 聚氨酯底漆	601 聚氨酯改性底漆
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



(a) 试验前

(b) 试验后

图 1 QUV 加速老化试验前后聚脲涂层表面形貌

Fig. 1 Polyurea coating surface morphology before and after QUV accelerated aging test

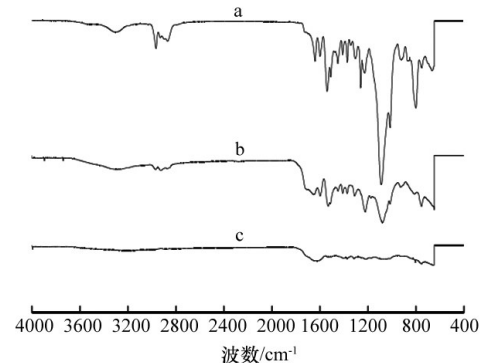


图 2 QUV 加速老化试验前后聚脲涂层表面 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR of polyurea coating surface before and after QUV accelerated aging test

子键断裂,老化程度逐渐增加;实验末期,涂层表面老化降解严重,分子间几乎完全断裂,逐渐粉化。这些因素导致了涂层表面光泽度降低、最后变黑,力学性能下降,吸水率逐渐增加以及附着力下降,最终涂层防腐效果减弱、服役寿命降低。

3 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,现在已在国内得到应用,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。聚脲技术已经渐渐成为新世纪最具发展前途的材料之一。

3.1 港珠澳大桥

港珠澳大桥设计服役年限 120 年,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^[9-11]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工(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,本研究中基材处理系统包括底漆及腻子两方面。图 3 为港珠澳沉管隧道聚脲防护涂层体系示意。

3.2 青岛海湾大桥

青岛海湾大桥是中国北方冰冻海域首座特大型桥梁集群工程,在中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,腐蚀环境远比中国其他海域恶劣,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,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,防浪板的防护方法为手工涂刷环氧漆,而非喷涂聚脲。1 个月后进行工程回访,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。这个现象有力证明了纯聚脲材料优于传统防腐涂料的强效防腐性能。

4 结论

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,在国内外各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”变为了可能。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,仍可以保持较好质量。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,需要继续研究和不断发展。

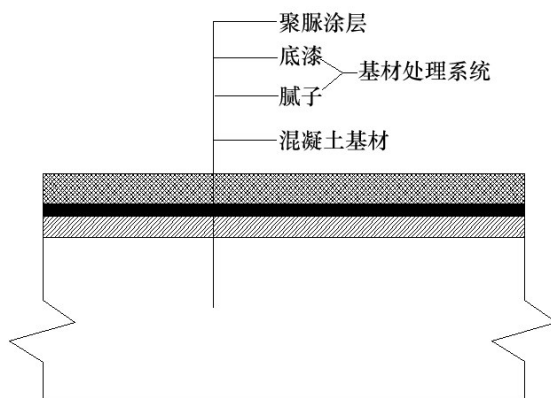


图 3 港珠澳沉管隧道聚脲防护涂层体系示意

Fig. 3 Polyurea coating system of Hong Kong-Zhuhai-Macao immersed tunnel

参考文献 (References)

- [1] Huang W B, Zhang J, Li X M, et al. Aging behavior of polyaspartic polyurea under salt-fog exposure studied by electrochemical impedance spectroscopy [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 455-456: 760-764.
- [2] Huang W B, Xiang J Y, Lv P, et al. Study on mechanical properties aging of spray pure polyurea for hydraulic concrete protection[C]//*Advanced Materials Research*. Switzerland: Trans Tech Publications, 2012, 374: 1325-1329.
- [3] Huang Weibo, Liu Xudong, Lu Ping, et al. Evaluation of the properties of polyaspartic polyurea coated concrete subjected to the co-action of freeze-thaw cycles and NaCl solution immersion[J]. *Materials Science Forum*, 2011, 689: 336-342.
- [4] Lü Ping, Li Xinmao, Huang Weibo. Effect of dry-wet circulation and temperature change on properties of polyurea coatings[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 150-151: 1203-1208.
- [5] 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[J]. *新型建筑材料*, 2012, 39(4): 7-9.
Huang Weibo, Xiang Jiayu, Jiang Linlin, et al. Study on pure polyurea protective technology and applications of hydraulic engineering[J]. *New Building Materials*, 2012, 39(4): 7-9.
- [6] 李海扬. 港珠澳大桥混凝土聚脲防护技术应用的研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2014.
Li Haiyang. Research on the application of polyuria protective technology for Hong Kong-Zhuhai-Macao Bridge concrete[D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2014.
- [7] 孟浩. 港珠澳大桥防护用聚脲涂层附着力影响因素研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2014.
Meng Hao. Study on adhesion influence factors of polyurea coatings for Hong Kong-Zhuhai-Macao Bridge protection[D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2014.
- [8] 黄微波, 刘旭东, 丁国雷, 等. 桥梁混凝土聚脲防护涂层配套底漆性能研究[J]. *混凝土*, 2009(12): 121-122.
Huang Weibo, Liu Xudong, Ding Guolei, et al. Research on the primer of polyurea coating for the protection of bridge concrete[J]. *Concrete*, 2009(12): 121-122.
- [9] Huang Weibo, Lv Ping. Dependence of dynamic mechanical property and morphology of polyaspartic esters based polyurea on curing temperature[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2010, 26(3): 72-74.
- [10] 吕平. 多功能喷涂聚脲材料的施工技术[J]. *建筑技术*, 2004, 35(7): 523-525.
Lü Ping. Construction technology for multi-functional sprayed polyurea material[J]. *Architecture Technology*, 2004, 35(7): 523-525.
- [11] Huang W B, Lu P, Zhang J, et al. Properties of aliphatic polyurea coated concrete under salt fog exposure[C]//*Advanced materials research*. Switzerland: Trans Tech Publications, 2011, 168: 1010-1015.

Study on ultra-long life protection materials and technology for marine structures

LÜ Ping, FENG Yanzhu

Functional Materials Research Institute, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China

Abstract The paper briefly describes the influence of marine environment on durability of structure, and introduces the technological advantage of pure polyurea technology, and studies the influence of different temperature and humidity curing conditions on adhesion performance. The surface appearance and structural morphology of pure polyurea are investigated with scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) after QUV aging. An introduction of application of pure polyurea to Hong Kong-Zhuhai-Macao Bridge and Qingdao Bay Bridge is also given. It is shown that pure polyurea technology can undertake the mission of protection to Qingdao Bay Bridge with excellent long-term protective ability and strong resistance to QUV aging.

Keywords marine environment; durability of structure; pure polyurea technology; protective material

(编辑 傅雪)