



海洋环境中聚脲涂层防腐研究进展

陈菊娜¹, 蒋以山¹, 肖锋¹, 许莹¹, 张晚晚¹, 王巍²

(1. 海军潜艇学院, 山东 青岛 266199; 2. 中国海洋大学材料科学与工程学院, 山东 青岛 266100)

[摘要] 聚脲因具有高拉伸强度、强附着力等物理优点以及优异的防水防腐性能,加之成熟的施工技术,在海洋防腐工程中有广泛的应用。综述了聚脲涂层技术的起源、特点和发展方向,总结了近年来聚脲涂层分别在海洋大气环境和海水环境中针对混凝土防护和金属防护等领域的应用情况。针对服役过程中温度、腐蚀性介质侵蚀、碰撞等复杂环境因素造成的涂层性能下降、失效等问题,探讨了新型聚脲涂层的研究进展,包括有机无机纳米粒子作为填料改进涂层耐腐、润湿、硬度等性能研究,能够智能响应、自主修复微裂纹的新型聚脲微胶囊涂层研究,以及静电纺丝等新型自修复材料加工制备工艺研究等。提出聚脲涂层研究中存在的不足和挑战,并展望了在海洋环境中聚脲涂层未来的研究趋势。

[关键词] 聚脲涂层; 海洋大气腐蚀; 海洋腐蚀; 新型聚脲涂层; 微胶囊; 自修复

[中图分类号] Q63 **[文献标识码]** A **doi:** 10.16577/j.issn.1001-1560.2022.0106

[文章编号] 1001-1560(2022)04-0129-08

Research Progress of Anti-Corrosion for Polyurea Coatings in Marine Environment

CHEN Ju-na¹, JIANG Yi-shan¹, XIAO Feng¹, XU Ying¹, ZHANG Wan-wan¹, WANG Wei²

(1. Navy Submarine Academy, Qingdao 266199, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Polyurea is widely used in marine anti-corrosion engineering because it has the physical advantages of high tensile strength, strong adhesion, excellent waterproof and anti-corrosion performance as well as mature construction technology. In this paper, the origin, characteristics and development direction of polyurea coating technology were first introduced, and then the applications of polyurea coating in the fields of concrete protection and metal protection in marine atmospheric environment and seawater environment in recent years were summarized, respectively. Aiming at the problems of coating performance degradation and failure caused by complex environmental factors such as temperature, corrosive medium erosion and collision during service, the research progress of new polyurea coatings was discussed, including the research on improving the performance of coatings such as corrosion resistance, wetting and hardness with organic and inorganic nanoparticles as fillers, and the research on new polyurea microcapsule coatings that could respond intelligently and repair microcracks independently, and the research on the processing and preparation technology of new self-healing materials such as electrospinning. Finally, the shortcomings and challenges of the current research on polyurea coating were pointed out, and the future research trend of polyurea coating in marine environment was prospected.

Key words: polyurea coatings; marine atmospheric corrosion; marine corrosion; new polyurea coatings; microcapsule; self-healing

0 前言

在海洋基础设施设计和建造过程中,材料的腐蚀现象会带来安全隐患,造成重大安全事故,因此必须重点关注。据统计,我国海洋产业腐蚀损失约占全国全部腐蚀损失的1/3^[1]。我国最新腐蚀成本调查研究指

出^[2],如果采取有效的控制和防护措施,可以避免25%~40%的腐蚀损失,每年最多可以减少近6 000亿元的损失。在有效的控制和防护措施中,有机防护涂层是最为有效的一种防腐蚀技术。其中,聚脲涂层由于其内部脲键等化学键作用和分子内的氢键作用,相较于其他涂层,具有更好的力学性能和附着力,且具有

[收稿日期] 2021-11-08

[基金项目] 中央高校基本科研业务费专项(201965009)资助

[通信作者] 蒋以山(1976-), 硕士,副教授,主要研究方向为环境工程,电话:18660208960, E-mail: jys130@163.com

更高的致密度,表现出更好的防腐性能。此外,聚脲涂层优异的耐候性也使得其在多种防腐涂层中脱颖而出。近几年,聚脲涂层由于其优异的防腐性能、耐老化性能以及成熟的施工技术,被广泛应用于各种海洋环境工程建筑和装备中。因此,本文综述了聚脲涂层在海洋环境中的应用情况,包括传统聚脲涂层的应用及新型聚脲涂层的相关研究进展,并对未来聚脲涂层的发展方向提出了建议。

1 聚脲涂层的简介

聚脲技术源于 20 世纪 80 年代,分别经历了芳香族聚脲、脂肪族聚脲和 PAE 聚脲 3 个发展阶段^[3]。其中,芳香族聚脲主要由芳香族异氰酸酯与羟基聚醚形成的半预聚体和端氨基聚醚组成,由于其优异的耐腐蚀性能,被广泛应用于混凝土、钢结构的防水防腐等领域。但是,芳香族聚脲在使用时易泛黄或褪色,导致其服役寿命降低。脂肪族聚脲是由脂肪族异氰酸酯与端氨基聚醚形成的半预聚体和端氨基聚醚组成,相比于芳香族聚脲,其耐紫外光性能以及抗老化性能有了显著提升。但是,由于该种聚脲涂层有较高的反应活性,故其服役寿命较短,不能满足海洋工程的使用需求。近些年来,被称为第三代聚脲的聚天冬氨酸酯(PAE)聚脲被广泛研究。PAE 是一种脂肪族仲胺扩链剂,与传统的羟基聚醚相比,其与异氰酸酯的反应速率降低,故第三代聚脲具有更高的化学惰性。此外,未完全反应的自由胺基可以与金属表面反应,钝化钢材表面,提升涂层的防腐性能和涂层附着力,减少涂层产生气泡,综合提高防腐能力。由于聚脲具有高拉伸强度、高断裂伸长率、强附着力等物理优点以及优异的防水和防腐的性能^[3],其在海洋防腐工程中有着广泛的应用。

2 聚脲涂层的防腐性能

2.1 海洋大气环境中的聚脲防腐涂层

海洋大气环境是一种复杂的腐蚀环境:不仅相对湿度较大,含盐量高,化学腐蚀严重;同时,湿气附着在金属基底上,形成水膜,很容易形成氧浓差电池等类型的电化学腐蚀。

针对这种腐蚀机制,目前常用的金属腐蚀防护技术主要有合理选材、表面防护、介质处理、电化学保护和外加耐蚀剂等。材料的表面防护技术是通过电镀或表面改性等手段,在金属表面形成一层保护膜,将材料与腐蚀介质隔开,防止或延缓腐蚀的发生,是目前应用

最普遍的腐蚀防护手段之一。

聚脲是一种无污染的高性能热固性弹性体,其耐盐雾腐蚀能力强,并且其涂层的力学性能、耐老化性能优异,聚脲涂层代表着海洋大气环境中防腐技术的发展趋势。

2.1.1 聚脲涂层在金属防护领域的应用

黄微波等^[4]通过在海洋大气环境下的自然暴晒和紫外加速老化等方法,对 Qtech-412 聚脲防腐涂层的耐久性展开了研究。FTIR 和 DSC 测试结果显示:2 种老化方式均使涂层表面的化学键断裂,但内部分子结构仍然保持稳定状态。后续的划叉破坏试验也证明,该涂层的实际防腐效果远优于其他防腐涂层。李海扬等^[5]从光泽度、吸水率、附着力和微观结构 4 个方面,对聚脲涂层在海洋大气环境下的耐腐蚀性能进行分析研究发现:聚脲涂层经户外暴晒老化和 QUV 紫外加速老化后,光泽度明显下降;吸水率有小幅度提高;表面出现不同程度的微裂纹,附着力略有下降,但自身结构基本完整,仍能对钢板起到很好的保护作用。Kanwal 等^[6]以环氧-多元胺为基体,开发了以六亚甲基二异氰酸酯(HDMI)为壁材、聚硫脲甲醛(PTF)为芯材的微胶囊涂层,并对喷涂该涂层的 304 不锈钢板进行了电化学防腐研究,结果显示:温度和 pH 值是影响微胶囊合成的决定性因素。对钢材的电化学测试表明,合成的 PTF 涂层在人工模拟海水环境中有良好的防腐性能。Amini 等^[7]通过数值模拟和试验研究了海上应用中聚脲涂层的寿命情况,测量了 DH-36 钢板上 1 mm 厚的聚脲涂层对脉冲载荷的响应。在此基础上,Rijensky 等^[8]对高压水流冲击下的聚脲涂层铝合金板进行了水力膨胀试验,揭示了聚脲涂层对水流与铝板之间相互作用的影响:在轻度冲击下,将聚脲涂层喷涂在钢板与水相互作用的一侧时的舒缓作用更明显,聚脲可以降低作用在板上的冲击力和吸收更多的能量。当冲击强度剧烈时,聚脲涂层将受到巨大的压缩荷载,其体积模量迅速增大并失去缓冲作用。此外,金浩法等^[9]也通过有限元模拟和落球冲击试验表明,聚脲涂层能够显著提高钢板的抗冲击性能。黄微波等^[10]通过力学性能测试,综合对比和分析了聚脲和聚氨酯的性能差异。结果显示,在服役前期,聚氨酯的力学性能优于聚脲,但经短期养护后,聚脲的力学性能逐渐超过聚氨酯。黄秀峰等^[11]对涂覆聚脲的阵列型式模型进行了静态力学性能研究。结果显示:涂覆聚脲模型表现出良好的压缩力学性能和吸能特性,并且避免了点阵结构的早期脆断,在多点弯曲试验时上、下面板的应变时程曲线

更平滑。

聚脲涂层与金属基材间的附着力强,不易脱落,涂层的耐腐蚀性能好、施工速度快,固化时间短,使用寿命长且不需要保养,具有聚氨酯等涂料难以望其项背的优势。但同样,聚脲喷涂需要精准的参数控制,施工精度不足容易导致针孔、起泡和腐蚀等致命后果。

2.1.2 聚脲涂层在混凝土防护领域的应用

混凝土凭借其低成本、高可塑性、高环保性和优异的力学性能等优点,跻身为当今用量最大的土木工程材料,被广泛用于公路、桥梁等基础设施和高低层建筑的建设。而混凝土作为一种脆性大、抗拉强度低的多孔结构材料,在服役过程中不可避免地受到外界有害物质的影响,从而影响其使用寿命。刘竞等^[12]对多种混凝土表层防护技术的研究现状进行了系统介绍,并指出了目前存在的问题和发展方向。李志高等^[13]以抗冻性和抗氯离子渗透性能为标准,对青岛海湾大桥聚脲涂层的耐腐蚀性能进行了研究。张春艳等^[14]对长期暴露在海洋大气环境中聚脲涂层的老化行为和机理进行了深入研究,通过衰减全反射傅里叶变换红外光谱和X射线光电子能谱等手段,分析了聚脲涂层老化后表面力学性能、热稳定性以及化学性能的变化。从外观和形态来看,老化后的聚脲涂层表现出光损失和粉化现象,裂纹随暴露时间的延长而增加,缺陷面积和接触角呈负相关。表面粗糙度明显增加。FTIR表明,老化后的聚脲涂层出现明显的断链现象,氢键合脲羰基键长基本不变,但含量有明显的下降,聚脲分子间的相互作用力减弱。软链段和硬链段的相对含量发生明显变化,表明微相分离程度的增加,软链段被刻蚀,涂层表面粗糙度提高。动水作用极大地加快了腐蚀产物在界面处的堆积速度,导致涂层附着力明显下降。朱长辉^[15]通过混凝土面板堆石坝面板的聚脲防渗涂层施工总结出:喷涂聚脲的固化速度快,但与混凝土基体的粘结强度低,剥离韧性较低;手刮聚脲的固化时间长,对基体的浸润性好,聚脲涂层和基体的粘结性好,且拉拔强度高。

综上所述,在海洋大气这种复杂的腐蚀环境下,聚脲涂层能较好地保护金属和混凝土材料免遭腐蚀,且聚脲涂层固化速度快、力学性能和抗老化性能优异,施工质量和表面光泽度不会受到湿气的影响。因此可以预见,聚脲防腐涂层将在海洋与大气环境的腐蚀防护工程中发挥更加重要的作用。

2.2 海水环境中的聚脲防腐涂层

2.2.1 聚脲涂层在金属防护领域的应用

在海洋工程和其他工业应用中,铝及其合金由于

其轻质和优越的力学性能已被广泛使用。在海水环境等腐蚀环境下提高钢、铝及其合金等金属的防腐性能已成为重中之重。有机涂层是在腐蚀环境中防护铝及其他金属的常规手段,聚脲等有机涂层常被用作阻挡层对金属提供保护。Arunkumar等^[16]选择低碳钢IS2062和铝5052-H32作为基体,研究了聚脲涂层对金属耐腐蚀性的影响。结果证明,对于KOH、H₂SO₄和NaCl 3种介质,聚脲涂层的保护效率高于90%,并且与金属有着较强的粘附能力。但低碳钢与铝的强度较低,为了提高金属材料表面强度与耐磨性,微弧氧化技术(MAO)被用于在铝、镁、钛和其他金属及其合金的表面上生成以金属氧化物为主的陶瓷膜,但在这一过程中,金属表面产生了大量的微裂纹与微孔,从而耐腐蚀性会下降。为了改善这一问题,Mo等^[17]通过层叠方式将自组装硅烷与异佛尔酮二异氰酸酯交替涂在MAO膜层表面上,采用EDS证明聚脲成功生长在MAO膜层表面,并且通过接触角测量以及电化学测试等方法得出结论:这种聚脲涂层可以增强MAO膜层疏水性以及防腐性能。

此外Zhang等^[18]通过共价接枝磺酸基至石墨纳米片边缘制备SG即磺化石墨烯,后将其加入WPUA即水性聚脲制备复合涂层(SG/WPUA)中,经EIS试验表明,0.3%(质量分数)SG复合涂层的耐腐蚀效率最高。结合磺化石墨烯和聚脲的优点,为磺化石墨烯/水性聚脲(SG/WPUA)复合涂层在恶劣环境中的应用提供了理论依据。Chen等^[19]成功合成磺酸化电活性聚脲(S-EPU),发现与非电活性聚脲(N-EPU)相比,S-EPU涂层显示出更高的电催化性能,从而形成更致密的钝化层以保护金属基底,因此S-EPU具有更优异的防腐能力。聚脲涂层凭借其金属基底良好的粘附能力与优异的防腐能力正被广泛应用。

2.2.2 聚脲涂层在混凝土防护领域的应用

海洋环境下建筑结构的耐久性问题已成为众多专家学者关注的焦点。目前混凝土结构已在诸如建筑物、桥梁等基础设施建设领域中得到了广泛应用,这便要求其具有足够的耐久性,以在各种侵蚀性环境特别是海洋环境中服役数十年而性能损失小。但是,随着时间的流逝,侵入性介质(例如氯化物,水,二氧化碳和氧气)的侵入会破坏混凝土结构,特别是其中的钢。这可能导致混凝土开裂并促进其腐蚀和氧化,最终导致整个系统故障。提高海洋工程中混凝土结构耐久性的方法有很多种,美国混凝土协会(ACI)明确了以下4种保护措施:(1)表面防护涂料;(2)阴极保护;(3)钢铁防锈剂;(4)环氧涂层防护涂料。其中表面防护涂料是

最为直接且最为有效的措施,世界各国的防腐蚀实践证明了对钢筋混凝土进行保护的最有效、最经济、最普遍的方法之一,并且这一方法不仅在防腐方面起到重要应用,在修复方面也可起到重要作用。有机涂料可为混凝土和钢提供灵活有效的保护。有机涂层的主要功能是防止水、氧气和可溶性盐渗透到混凝土中。聚脲弹性体涂料是由异氰酸酯和氨基化合物分步聚合反应而成的涂料,是一种新型环保材料,不含催化剂,固化速度快,具有高硬度、高柔韧性、高撕裂和拉伸强度等优异的物理性能,并且具有优良的耐腐蚀、耐水性和耐老化性能,是海洋环境的理想涂料。聚脲涂层固化迅速,因此可能用于要求高固化速度的腐蚀性环境(如输油管道与海水环境)。聚脲是胺官能反应物与异氰酸酯官能化合物反应生成具有脲链的聚合物。在许多方面,聚脲与双组分聚氨酯非常相似。聚脲涂料是通过将大量异氰酸酯封端的低聚物与胺或胺混合物反应,更常见的是与胺封端的低聚物反应来制造的。聚脲涂料的缺点是其高反应性,因此适用期短。为了延长聚脲涂料的适用期,Luthra等^[20]开发了一种方法来减缓或降低反应性,并且不再需要多个喷涂设备。由于异氰酸酯-胺反应的极快动力学,聚脲的实际加工要求使用反应喷涂技术,聚脲涂层可在任何厚度的湿涂层上进行喷涂,并可在倾斜或垂直表面上喷涂厚达6 000 μm (或更厚)的涂层,且不会流挂。它们对湿度和温度不敏感,即使在非常低的温度下,也能很快固化到固体表面。但喷涂要求成本相对昂贵,且操作严格,不适合广泛的商用和民用。为了使聚脲涂料具有更好的施工性能,会或多或少采用其他溶剂调节原材料的黏度和体积比,使其具有更好的施工性能的同时导致了对环境的污染。

海水环境中的聚脲防腐涂层的防腐性能具体体现在以下特点^[21]:(1)耐盐腐蚀性好。具有良好耐盐腐蚀性的涂层能使其对盐水和盐雾有着更好的耐受性,正式这一特点使其能应用于沿海地区。Nazia等^[22]成功通过聚乙烯亚胺和TDI单体合成制备一种化学惰性聚脲基薄膜复合反渗透膜来处理含铝酸钠的工业废水,该薄膜对酸碱盐等具有良好的耐受性。(2)湿涂作业。喷涂聚脲由于异氰酸酯-胺反应的极快分步聚合反应,其在常温下可迅速固化以至于水分子不与异氰酸酯反应。因此海洋环境中的水分子不会影响涂层施工完成面的表面质量与光泽度。(3)强度高。聚脲表现出典型的黏弹性,其模量近乎于橡胶并且其拉伸强度在10~22 MPa范围变化,已经满足了作为防水材料

的要求^[23]。Zhang等^[24]详细介绍了不同配置下钢和聚脲在撞击后的破坏机理,研究了不同涂层位置和聚脲类型对钢板防弹性能的影响,最终得出结论:在前侧具有高硬度聚脲的钢板表现出最好的防弹性能,说明聚脲涂层的强度很高。Li等^[25]研究了聚脲涂层铝板在水下爆炸冲击波冲击下的动力响应,发现当铝板受到水下冲击波作用时,表面涂覆聚脲的铝板塑性变形最小,在高强度水下冲击波作用下,增加聚脲涂层厚度可以有效地减小聚脲涂层铝板塑性变形,且挠度随聚脲涂层厚度的增加呈指数衰减。(4)耐老化性好。有机涂料通常在紫外线(UV)辐射、湿气、氧气、温度和机械应力的协同作用下降解,降解过程不仅会通过断链、交联或氧化作用而破坏涂料的整体性能,而且还会导致涂料与混凝土表面之间的附着力丧失,导致侵蚀、粉化、开裂、分层或起泡,最后导致有机涂层丧失屏障功能。尽管由于聚脲组成成分不含催化剂并且分子结构稳定,具有优异的耐老化性,但聚脲涂层也是一种有机涂料,在紫外线辐射下也会由于涂层内部分子结构破坏而发生老化现象。因此如何提高聚脲涂层的耐老化性也是一大难题。Wang等^[26]研究了聚脲涂层和环氧涂层的降解行为,涂层表面的物理形态和化学结构表明,涂层的老化过程是一个逐步过程,随着时间的延长,涂层内部的吸水率和结构变化呈现出相同的规律。聚脲涂层比环氧涂层具有更好的耐候性。然而,聚脲涂层的粘结强度和抗氯离子性能较差。研究表明,评价混凝土涂层的指标不是唯一的,涂层耐候性和其与混凝土之间的粘结强度对混凝土的保护性能起着同样重要的作用。

近15年来,聚脲涂料发展迅速。李炳奇等^[27]对聚脲防渗涂层的水解老化寿命进行了研究,发现其老化寿命随脲键含量的增加而延长,并且可以根据实际运行环境的温湿度计算出聚脲涂层预期水解老化寿命。Lyu等^[28]对QF-162聚脲涂层在海水环境下的性能进行了研究,发现在海水浸泡120 d后,QF-162聚脲涂层的力学性能略有变化且内部化学键没有明显的断裂现象,说明该涂层对海水浸泡具有良好的防腐性能。林静等^[29]对QF-163与QF-165纯聚脲涂层进行了海水浸泡试验,2种纯聚脲涂层在浸泡120 d后拉伸强度均下降了13%,内部结构并未产生变化,结果展示了纯聚脲涂层在海水环境下良好的稳定性。黄微波等^[10]对纯聚脲进行了大量的研究,研究过程中主要采取了红外扫描和电化学阻抗谱等技术,研究结果证实了其结构和性能的稳定性。海水环境下采取表面防护涂料是最常见、最有效的方式,聚脲涂层凭借其优异的耐盐腐蚀

性、快速高效的固化能力、高强度以及耐老化性逐渐成为海洋防腐涂料的新军。

综上所述,聚脲涂层凭借其优异的耐盐腐蚀性、快速高效的固化能力、高强度以及耐老化性,被广泛用于海洋环境下金属和混凝土等基材的腐蚀防护中。在运输、安装和维修过程中,聚脲涂层总是处于被损坏的高风险中,在这类机械作用以及海洋环境等化学作用下,聚脲涂层会随着时间推移导致其屏障保护功能失效。尽管如此,聚脲涂层在海水环境下对金属以及混凝土的防护能力依然优异且稳定。

2.3 新型聚脲防腐涂层

聚脲涂层在被广泛用于金属和混凝土等基材的腐蚀防护中时,也在服役过程中面临多种海洋环境的影响,如:温度变化、腐蚀性介质侵蚀、碰撞、溶剂溶解等。涂层中产生微裂纹,导致其力学性能和耐腐蚀性下降,甚至失效。基于聚脲涂层在应用中所面临的问题,研究人员研发了多种新型聚脲防腐涂层。

2.3.1 添加无机纳米颗粒的聚脲涂层

通过添加无机纳米颗粒等作为填料,可以有效改善聚脲涂层的性能。

Bordbar 等^[30]将银纳米颗粒(Ag NPs)添加到聚脲涂层中,显著提高了涂层传热速率,通过 EIS 测试表明,通过添加 Ag NPs 可以改善涂层耐腐蚀性。Ag NPs 通过填充空位并阻塞腐蚀性物质容易进入的通道,延长了腐蚀性物质从电解液通过聚脲涂层到钢基材的渗透路径。Yan 等^[31]将 Al_2O_3 粉末作为填料添加到聚脲涂层中,研究 Al_2O_3 掺杂量对涂层肖氏硬度、润湿性以及耐腐蚀性的影响。通过电化学测试,发现掺杂 Al_2O_3 粉末可以提高聚脲涂层在碱性条件下的耐腐蚀性,并且适量的 Al_2O_3 粉末可以提高聚脲涂层的硬度,减小基材的接触角,增强润湿性。Park 等^[32]将 Fe_3O_4 纳米颗粒掺入基于石蜡芯和聚脲壳的纳米胶囊中来制备有机-无机杂化 PCM 胶囊,无机 Fe_3O_4 纳米颗粒可以增强胶囊的导热性和磁性。将无机壳引入有机壳可以有效地改善微胶囊的力学性能,但是它们的合成策略通常涉及复杂的操作步骤,例如逐层沉积或蚀刻,必须仔细控制合成溶液的接收量和反应条件。

2.3.2 聚脲微胶囊

涂层材料在处理和使用过程中,容易产生微裂纹,会使防腐涂层损坏和分层,这将导致受保护的金属基材再次暴露于周围环境中。涂层中的微裂纹难以观察和及时修复。研究人员提出了基于微胶囊的自愈涂层,旨在智能响应损坏并自主修复微裂纹,并提高涂层

长期的耐用性和可靠性。

聚脲常用作微胶囊的壳材料,壳材料主要功能是保护和实现微胶囊核的可控释放。Qian 等^[33]合成基于木质素磺酸钠(NaLS)的聚脲微胶囊,并以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为芯材,得到的自修复聚脲涂层具有出色的抗紫外线老化性能和耐腐蚀性能。Li 等^[34]制备了聚脲(PU)/聚苯胺(PANI)杂化壳和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)抑制剂核的坚固微胶囊,对微裂纹显示出显著的修复能力和腐蚀保护作用。当涂层破裂产生裂缝导致微胶囊破裂,抑制剂 IPDI 释放到裂缝区域与空气中 O_2 形成新的聚合物薄膜,该薄膜可以阻挡电解质和侵蚀性离子扩散,从而保护了基材金属。

据报道^[35],在 5%NaCl 盐溶液中腐蚀试验下,负载 5%(质量分数)PAMAM 基聚脲微胶囊的 PU 涂层在钢基材上显示出显著的耐腐蚀性。嵌有含桐油的 PAMAM 基聚脲微胶囊的 PU 涂层可以在划伤后释放桐油填充裂纹,通过桐油的氧化聚合反应形成保护膜,对盐溶液中钢板表现出优异的防腐性能。Gite 等^[36]合成了含有喹啉作为有机缓蚀剂的聚脲微胶囊,在酸性介质中研究了嵌有含喹啉缓蚀剂聚脲微胶囊 PU 涂层的防腐性能。涂层划伤后,微胶囊中的喹啉与金属基体形成配合物保护膜,显著提高涂层的耐腐蚀性。Maia 等^[37]制备了载有 5%(质量分数)缓蚀剂 2-巯基苯并噻唑(MBT)的聚脲微胶囊,在 0.5 mol/L NaCl 溶液中有效保护 2024 铝合金,装载的 MBT @ PU-MC 微胶囊可抑制腐蚀,并改善溶胶-凝胶涂层对金属基材的附着力。

2.3.3 改性聚脲微胶囊

微胶囊在智能防腐涂料或其他自修复材料中被广泛应用,微胶囊的壳材料通常由聚合物材料组成,聚合物在周围环境中不稳定时容易破裂,使得涂层破损后自修复性能降低甚至失效,最终导致基底材料腐蚀损坏。为了获得坚固的微胶囊,研究人员已经研究出具有多层壳^[38]和有机/无机杂化壳的微胶囊^[39]。

Wang 等^[40]合成了磁性涂层的加速自修复层。他们使用苯并三唑(BTA)和磁性多壁碳纳米管的聚(脲-甲醛)制备了自修复微胶囊,以提高涂层的自修复效率。Sun 等^[41]通过原位聚合将聚脲微胶囊用 PUF 壳层包覆,合成了六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的双层聚脲微胶囊。涂层产生裂缝后,破裂的微胶囊释放出的 HDI 可以通过与周围的水反应自动密封并治愈裂缝,以这种方式新形成的材料能够抑制钢板的腐蚀。同时,双层微胶囊具有出色的耐热性和对非极性有机溶剂的耐受性。Ma 等^[42]以 1,6-二氨基己烷和异佛尔酮

二异氰酸酯(IPDI)预聚物为内芯合成了氧化石墨烯(GO)改性的双壁聚脲微胶囊,GO纳米结构有效地阻止了侵蚀性物质渗入划痕缺陷周围。Wu等^[43]开发了一种可控和刚性壳结构的杂化微胶囊:将由聚脲/聚(脲-甲醛)有机壳和致密单分散 Al_2O_3 纳米壳杂化壳层组成的微胶囊加入到环氧涂层中,可通过自修复功能在涂层划痕中保持优异的防腐性能;沉积的 Al_2O_3 纳米壳显着提高杂化微胶囊的热稳定性和力学性能,显示出优异的耐溶剂性和耐热性。

2.3.4 其他新型聚脲涂层及展望

除了上述的聚脲基微胶囊,研究人员还对聚脲涂层进行改性,使其具备优异的防腐性能。Abdulazeez等^[44]制备了一种可溶于水酸性介质的新型聚脲基材料(PUCorr-1),在含有饱和 CO_2 和 H_2 的酸性溶液中对钢材腐蚀行为进行测试。聚合物在氮、氧和硫系统中,整个结构网络保持高电子密度,并与铁形成强相互作用,通过化学吸附机制吸附在低碳钢上,形成稳定的保护膜可防止氧气和水分子扩散到钢材表面。Farhadian等^[45]合成了一种新的水合物水性聚脲/氨基甲酸乙酯(WPUU),WPUU结构中的尿素/氨基甲酸酯基团和羧酸根离子作为与碳钢表面相互作用的活性位点起着重要作用,能够在严重腐蚀的环境中抑制腐蚀过程。

自修复涂层主要分为2种,一种方法是本征型自愈,聚合物基质本身包含潜在的官能团,可以通过氢键或离子键,热可逆反应,离聚物排列或缠结来修复损伤。第二种方法是外援型自愈,将各种微/纳米容器(例如微胶囊^[46],纤维^[47]或微血管系统^[48])引入或预嵌入涂层基质中,这些容器装有修复缓蚀剂,并且在涂层内部产生裂纹时,破裂修复涂层裂纹。聚脲基微胶囊已被广泛研究和应用于涂层自愈材料中。但微胶囊和纳米胶囊的包封过程需要较高的有效成本,并且胶囊的分布不均匀,因此许多研究人员将重点放在自修复同轴纳米纤维上。

静电纺丝是一种自修复材料制备方法,其成本低,工艺简单,操作容易。纤维缠绕在一起形成致密的网络,提高了缓蚀剂的运输效率^[49]。将聚脲加工成纳米纤维可以进一步改善其性能,尤其是在力学性能和高表面积方面,从而扩大了其应用范围。目前很少有人通过静电纺丝技术制备聚脲纤维,Tripathi^[50]通过改变关键参数使用电纺丝工艺制备了聚脲纳米纤维垫,制备出的聚脲纤维具有热稳定性和弹性性能,有望应用到防腐涂层中。

与传统聚脲涂层相比,新型聚脲涂层由于其良好

的耐腐蚀性和力学性能、较低的成本等优异特点受到了高度关注,可以保护基底材料免受腐蚀破坏。添加无机纳米颗粒、微胶囊、纤维等填料,改变涂层性能,有效降低涂层失效损失,是未来研究的一个重要方向。

3 结语

聚脲涂层在海洋防腐工程应用中,能够有效保护海洋大气以及海水腐蚀环境下的金属及混凝土建筑物。虽然具有优异耐腐蚀性能、耐老化以及附着力,但是其在服役过程中,难免会有应力导致微裂纹产生,从而降低涂层防腐性能。未来聚脲涂层的研究方向:一是具有新型填料的聚脲涂层,提高聚脲涂层韧性,减缓聚脲涂层开裂现象;二是能够实现自我修复的新型聚脲涂层,用于自我修复聚脲涂层中微裂纹;三是通过结构优化设计,设计出第4代新型纯聚脲涂层。

【参考文献】

- [1] 马秀敏,郑萌,徐玮辰,等. 腐蚀成本及控制策略研究[J]. 海洋科学, 2021, 45(2): 161-168.
MA X M, ZHENG M, XU W C, et al. Study of corrosion cost and control strategy [J]. Marine Sciences, 2021, 45(2): 161-168.
- [2] 吕平. 海洋混凝土防护用新型聚天冬氨酸酯聚脲涂层的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007.
LV P. Studies on the Novel Polyaspartic Ester Based Polyurea Coatings for Marine Concrete Protection [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2007.
- [3] 王宝柱,郭磊,岳长山,等. 喷涂聚脲防水涂料在市政环保工程中的应用[J]. 中国建筑防水, 2020(1): 16-19.
WANG B Z, GUO L, YUE C S, et al. Application of Spray Polyurea Waterproofing Coating in Municipal Environmental Protection Works [J]. China Building Waterproofing, 2020(1): 16-19.
- [4] 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.
HUANG W B, XIE Y W, HU X, et al. Durability Study of Pure Polyurea Heavy Anti-corrosion Coating in Marine Atmosphere Environment [J]. Materials Review, 2013, 27(6): 23-26.
- [5] 李海扬,孟浩,谢远伟,等. 海洋大气环境对聚脲涂层耐腐蚀性影响的研究[J]. 上海涂料, 2014, 52(4): 5-9.
LI H Y, MENG H, XIE Y W, et al. Study on the Influences of Marine Atmosphere Environment on the Corrosion Resistance of Polyurea Coating [J]. Shanghai Coating, 2014, 52(4): 5-9.
- [6] KANWAL S, ALI N Z, HUSSAIN R, et al. Poly-thiourea formaldehyde based anticorrosion marine coatings on type

- 304 stainless steel [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(2): 2146-2153.
- [7] AMINI M R, SIMON J, NEMAT-NASSER S. Numerical modeling of effect of polyurea on response of steel plates to impulsive loads in direct pressure-pulse experiments [J]. *Mechanics of Materials*, 2010, 42(6): 615-627.
- [8] RIJENSKY O, RITTEL D. Experimental investigation of polyurea coated aluminum plates under strong hydrodynamic shocks [J]. *Thin-Walled Structures*, 2020, 154: 106833.
- [9] 金浩法, 吕平, 黄微波, 等. 聚脲-钢板复合结构抗冲击性能试验与有限元模拟 [J]. *低温建筑技术*, 2021, 43(1): 58-62.
- JIN H F, LV P, HUANG W B, et al. Finite element simulation and experimental research on impact resistance of polyurea-steel composite structure [J]. *Low Temperature Architecture Technology*, 2021, 43(1): 58-62.
- [10] 黄微波, 李宝军, 吕平. 聚脲和聚氨酯(脲)的对比研究 [J]. *新型建筑材料*, 2011, 38(2): 50-52.
- HUANG W B, LI B J, LV P. Comparative study on polyurea and hybrid [J]. *New Building Material*, 2011, 38(2): 50-52.
- [11] 黄秀峰, 张振华. 聚脲涂覆三维负泊松比点阵结构的静态力学性能研究 [J]. *中国科学: 物理学·力学·天文学*, 2021, 51(5): 116-134.
- HUANG X F, ZHANG Z H. Static mechanical properties of three-dimensional polyurea-coated lattice structures with negative Poisson's ratio [J]. *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica*, 2021, 51(5): 116-134.
- [12] 刘竞, 苗同梦, 姜子清, 等. 混凝土表层防护涂料研究进展 [J]. *化工进展*, 2021, 40(10): 5615-5623.
- LIU J, MIAO T M, JIANG Z Q, et al. Research progress of surface protection coatings for concrete [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(10): 5615-5623.
- [13] 李志高. 青岛海湾大桥混凝土防护用新型聚脲材料性能研究 [D]. 青岛: 青岛理工大学, 2010.
- LI Z G. Studies on the novel polyurea material for qingdao bay bridge concrete protection [D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2010.
- [14] 张春艳, 吕平, 马明亮. 海洋环境下混凝土结构破坏与涂层防护 [J]. *混凝土*, 2021(1): 20-24.
- ZHANG C Y, LV P, MA M L. Failure forms and coating protection of concrete structure in marine environment [J]. *Concrete*, 2021(1): 20-24.
- [15] 朱长辉. 混凝土面板堆石坝面板聚脲防渗涂层施工技术探析 [J]. *安徽建筑*, 2021, 28(2): 52-53.
- ZHU C H. Analysis on construction technology of polyurea anti-seepage coating on concrete face rockfill dam face [J]. *Anhui Architecture*, 2021, 28(2): 52-53.
- [16] ARUNKUMAR T, SUNITHA S, THEERTHAGIRI J, et al. Effect of Polyurea Coating on Corrosion Resistance Over Mild Steel and Aluminium Substrates for Liquid Storage Applications [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2018, 670(1): 60-73.
- [17] MO Q F, QIN G M, LING K, et al. Layer-by-layer self-assembled polyurea layers onto MAO surface for enhancing corrosion protection to aluminum alloy 6063 [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 405: 126653.
- [18] ZHANG J J, WANG J H, WEN S G, et al. Waterborne Polyurea Coatings Filled with Sulfonated Graphene Improved Anti-Corrosion Performance [J]. *Coatings*, 2021, 11(2): 251.
- [19] CHEN K Y, LAI Y S, YOU J K, et al. Effective anticorrosion coatings prepared from sulfonated electroactive polyurea [J]. *Polymer*, 2019, 166: 98-107.
- [20] LUTHRA S, MARTIN F L. Polyurea coating compositions having improved pot lives: EP93108661.5 [P]. 1995.
- [21] CHATTOPADHYAY D K, RAJU K V S N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32(3): 352-418.
- [22] NAZIA S, SEKHAR S C, JEGATHEESAN V, et al. Performance of chemically resistant polyurea reverse osmosis membrane in the treatment of highly alkaline industrial wastewater containing sodium aluminate [J]. *Water Sci Technol*, 2020, 82(11): 2259-2270.
- [23] CUI J, SHI Y C, ZHANG X H, et al. Experimental study on the tension and puncture behavior of spray polyurea at high strain rates [J]. *Polymer Testing*, 2021, 93: 106863.
- [24] ZHANG P, WANG Z J, ZHAO P Z, et al. Experimental investigation on ballistic resistance of polyurea coated steel plates subjected to fragment impact [J]. *Thin-Walled Structures*, 2019, 144: 106342.
- [25] LI Y, CHEN Z H, ZHAO T, et al. An experimental study on dynamic response of polyurea coated metal plates under intense underwater impulsive loading [J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2019, 133: 103361.
- [26] WANG H C, FENG P, LV Y D, 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.
- [27] 李炳奇, 刘小楠, 李云途. 水工结构聚脲防渗涂层的力学性能与寿命预测研究. *水利学报* [J]. 2020, 51(3): 268-275.
- LI B Q, LIU X N, LI Y T. Study on durability and life prediction of polyurea composite anti-seepage coatings [J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2020, 51(3): 268-275.

- [28] LYU P, LIN J, MA M L, et al. Research on Seawater Corrosion Resistance of Spray Polyurea Protective Coating [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 436:012 017.
- [29] 林 静,吕 平,黄微波,等. 纯聚脲防护涂层的耐海水腐蚀性研究[J].功能材料, 2018, 49(10): 10 071-10 074.
LIN J, LV P, HUANG W B, et al. Study on seawater corrosion resistance of pure polyurea protective coatings [J]. Journal of Functional Materials, 2018, 49(10): 10 071-10 074.
- [30] BORDBAR S, REZAEIZADEH M, KAVIAN A. Improving thermal conductivity and corrosion resistance of polyurea coating on internal tubes of gas heater by nano silver [J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 146: 105 722.
- [31] YAN J A, GAO Z, TAN Q C, et al. Study on Wettability and Corrosion Behavior of Al₂O₃ Doped Polyurea Coatings [J]. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2020, 56(5): 965-972.
- [32] PARK S, LEE Y, KIM Y S, et al. Magnetic nanoparticle-embedded PCM nanocapsules based on paraffin core and polyurea shell [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 450:46-51.
- [33] QIAN Y, ZHOU Y J, LI L, et al. Facile preparation of active lignin capsules for developing self-healing and UV-blocking polyurea coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 138: 105 354.
- [34] LI H Y, FENG Y Y, CUI Y X, et al. Polyurea/polyaniline hybrid shell microcapsules loaded with isophorone diisocyanate for synergetic self-healing coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 145:105 684.
- [35] TATIYA P D, MAHULIKAR P P, GITE V V. Designing of polyamidoamine - based polyurea microcapsules containing tung oil for anticorrosive coating applications [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2016, 13(4): 715-726.
- [36] GITE V V, TATIYA P D, MARATHE R J, et al. Microencapsulation of quinoline as a corrosion inhibitor in polyurea microcapsules for application in anticorrosive PU coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 83:11-18.
- [37] MAIA F, YASAKAU K A, CARNEIRO J, et al. Corrosion protection of AA2024 by sol-gel coatings modified with MBT-loaded polyurea microcapsules [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283:1 108-1 117.
- [38] LI H Y, MA Y J, LI Z K, et al. Synthesis of novel multilayer composite microcapsules and their application in self-lubricating polymer composites [J]. Composites Science and Technology, 2018, 164:120-128.
- [39] WU S M, YUAN L, GU A J, et al. Synthesis and characterization of novel epoxy resins-filled microcapsules with organic/inorganic hybrid shell for the self-healing of high performance resins [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2016, 27(12): 1 544-1 556.
- [40] WANG W, LI W H, FAN W J, et al. Accelerated self-healing performance of magnetic gradient coating [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 332:658-670.
- [41] SUN D W, AN J L, WU G, et al. Double-layered reactive microcapsules with excellent thermal and non-polar solvent resistance for self-healing coatings [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(8): 4 435-4 444.
- [42] MA Y X, ZHANG Y R, LIU J T, et al. GO-modified double-walled polyurea microcapsules/epoxy composites for marine anticorrosive self-healing coating [J]. Materials & Design, 2020, 189:108 547.
- [43] WU F, LI J F, QUAN H, et al. Robust polyurea/poly(urea-formaldehyde) hybrid microcapsules decorated with Al₂O₃ nano-shell for improved self-healing performance [J]. Applied Surface Science, 2021, 542:148 561.
- [44] ABDULAZEEZ I, AL-HAMOUZ O C S, KHALED M, et al. Inhibition of mild steel corrosion in CO₂ and H₂S-saturated acidic media by a new polyurea-based material [J]. Materials and Corrosion, 2019, 71(4): 646-662.
- [45] FARHADIAN A, VARFOLOMEEV M A, KUDBANOV A, et al. Waterborne polymers as kinetic/anti-agglomerant methane hydrate and corrosion inhibitors: A new and promising strategy for flow assurance [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, 77:103 235.
- [46] WANG W, XU L K, LI X B, et al. Self-healing properties of protective coatings containing isophorone diisocyanate microcapsules on carbon steel surfaces [J]. Corrosion Science, 2014, 80:528-535.
- [47] JI X H, WANG W, LI W H, et al. pH-responsible self-healing performance of coating with dual-action core-shell electrospun fibers [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 104:227-239.
- [48] MURPHY E B, WUDL F. The world of smart healable materials [J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(1/2): 223-251.
- [49] WANG Q, WANG W, JI X H, et al. Self-Healing Coatings Containing Core-Shell Nanofibers with pH-Responsive Performance [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(2): 3 139-3 152.
- [50] TRIPATHI M, PARTHASARATHY S, ROY P K. Mechanically robust polyurea nanofibers processed through electrospinning technique [J]. Materials Today Communications, 2020, 22:100 771.