

Doi: 10.20062/j.cnki.CN 37-1453/N.2024.03.012

聚氨酯改性环氧树脂抗水损害研究

刘伟¹ 梅佳鸿¹ 单景松² 王翔¹ 宋成法²

(1. 山东高速路桥集团股份有限公司, 济南 250014; 2. 山东科技大学 土木工程与建筑学院, 山东 青岛 266590)

摘要: 聚氨酯改性环氧树脂具有良好的黏结性能及抗变形性能, 已成为钢桥面铺装黏结层材料的选择之一。依托山东某沿海地区钢桥面实体工程, 研究聚氨酯改性环氧树脂作为钢桥面黏结层的抗水损害性能, 设计了水侵蚀作用的干湿循环和冻融循环试验, 采用宏观和微观相结合的试验方法研究其水作用后力学性能变化及微观损伤机理。结果表明: 干湿/冻融循环过程中, 聚氨酯改性环氧树脂外观颜色变黄, 内部产生缺陷, 引发应力集中, 导致拉伸强度及断裂伸长率有所降低; 随着干湿/冻融循环次数增加, 树脂-钢板间剪切强度前期呈降低趋势, 后期有小幅升高, 整体变化幅度不大; 水作用下酯基产生一定水解作用, 水接触角降低, 亲水性增强, 拉伸断裂面微观下可发现银纹或裂缝扩展破坏。

关键词: 聚氨酯; 环氧树脂; 改性; 抗水损害

中图分类号: U414 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-8020(2024)03-0275-07

近年来, 由于车辆超载、恶劣环境影响等原因, 钢桥面铺装开放交通不久后病害频发, 铺装层使用寿命远远低于桥梁结构本身, 已成为困扰工程界的一道难题, 亟需解决。聚氨酯改性环氧树脂具有良好的黏结性能及变形性能, 有望成为钢桥面铺装材料^[1]的最佳选择。

聚氨酯改性环氧树脂固化体系较为独立, 为半互穿网络结构或互穿网络结构^[2]。在外部荷载作用下, 不同网络结构会产生应力传递, 使外部荷载所带来能量得到有效分散; 此外, 聚氨酯与环氧树脂形成的互穿聚合物网络结构在受到外力作用时发生分子链段的相对滑移, 需更多能量才能导致破坏, 目前已成为广大学者研究的热点^[3]。周应先等^[4]将聚氨酯添加于环氧树脂之中, 研究了该互穿网络聚合物的力学性能^[5], 结果表明: 当聚氨酯的质量分数为 15% 时, 聚氨酯改性环氧树脂的拉伸强度及冲击强度分别为 36.7 和 22.39 MPa, 与未添加聚氨酯的环氧树脂相比, 分别提高了 89.5% 与 107.7%。李凡等^[6]将端异氰酸酯基聚醚型的聚氨酯添加于环氧树脂之中, 研究了聚氨酯改性环氧树脂与钢板间的黏结性能, 结果表明: 当聚氨酯含量为 10% 时, 聚氨酯改性环氧树脂的拉伸剪切强度相比纯环氧树脂提高了

80%。贺求生^[7]选用聚氨酯/环氧树脂对钢桥面黏结层材料进行改性, 分析了其高温性能、低温抗开裂性能、水稳定性等, 其结果表明聚氨酯/环氧树脂改性沥青黏结层性能优良。赵江涛^[8]开展了聚氨酯改性环氧树脂的车辙试验、低温弯曲试验和浸水马歇尔、冻融劈裂等试验, 验证了聚氨酯的加入改善了混合料的低温抗裂性和抗水损害性能。

众所周知, 在恶劣环境下, 高分子聚合物材料普遍存在老化行为, 导致材料性能下降。在湿热环境中, 温度升高能够加速环氧树脂对水吸收的速率, 进而水分子扩散进入树脂内, 在长期作用下, 树脂内部发生塑化、水解、溶胀等作用, 导致树脂质量的变化和热力学性能变化^[9], 以及微观条件下自由体积变化、化学基团变化等^[10]。如唐莎^[11]研究表明: 环氧树脂在水浸泡后, 其拉伸强度呈现逐步下降规律, 随后其拉伸强度趋于稳定。基于此, 本文开展聚氨酯改性环氧树脂的抗水损害性能研究。

1 试验方案

采用宏观试验与微观试验结合的方法来研究

收稿日期: 2023-11-26; 修回日期: 2024-04-08

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2021ME04); 山东省企业技术创新项目(202350101571)

通信作者简介: 单景松(1978—), 男, 教授, 博士, 研究方向为路面工程以及道路材料研究。E-mail: 54730867@qq.com

聚氨酯改性环氧树脂的抗水损害性能。参考《胶粘剂老化条件指南》GB/T 35489—2017^[12],干湿循环是在室温(25℃)下,用5%氯化钠水溶液浸泡试件20h,再用烘箱60℃烘干4h;冻融循环是在室温(25℃)下,用5%氯化钠水溶液浸泡试件12h,再恒温冷藏(-18℃)12h。该干湿、冻融循环周期为24h,共计循环60次。

1) 宏观试验。设计拉伸试验,以拉伸强度及断裂伸长率为指标,评价聚氨酯改性环氧树脂干湿、冻融循环前后力学性能及变形能力。拉伸试验时制作哑铃型试件,拉伸速率设置为 $10\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ (图1)。拉伸剪切试件制作方法参考《胶粘剂拉伸剪切强度的测定(刚性材料对刚性材料)》GB/T 7124—2008^[13],为防止试件拉伸过程偏心,对拉伸剪切试件进行改造,如图2所示。拉伸剪切试验用于评价聚氨酯改性环氧树脂干湿、冻融循环前后与钢板间黏结能力,以拉伸剪切强度为评价指标。拉伸剪切速率设置为 $5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。



图1 哑铃型试件
Fig.1 Dumbbell specimens



图2 拉伸剪切试件
Fig.2 Tensile shear specimen

2) 微观试验。进行红外光谱测试、水接触角测试及SEM电镜扫描,分析干湿、冻融循环后聚氨酯改性环氧树脂的水老化机理。红外光谱测试主要从分子角度观察聚氨酯改性环氧树脂水作用后官能团变化,测试前对干湿/冻融循环前后树脂取样,碾磨成粉,与溴化钾以质量比为2:200进

行压片,后进行红外光谱测定(图3)。接触角测定采用光学接触角测量仪,以躺滴法测定聚氨酯改性环氧树脂干湿/冻融前后水接触角,接触角试件见图4。扫描电镜(SEM)常用于观测材料微观结构,对干湿/冻融循环前后聚氨酯改性环氧树脂拉伸试样断裂面进行扫描,从而分析微观形貌变化。



图3 红外光谱测试样品
Fig.3 The samples tested by infrared spectrum



图4 接触角试件
Fig.4 Contact angle specimen

2 宏观试验结果分析

2.1 试件外观变化

聚氨酯改性环氧树脂经过不同干湿/冻融循环次数水老化后,试件的外观变化如图5所示。随着干湿/冻融循环次数的增加,聚氨酯改性环氧树脂颜色由琥珀色逐渐发黄变深。试验在室内进行,无太阳光照射,聚氨酯改性环氧树脂在干湿/冻融循环过程中的颜色变化与自然光无关。发黄原因与聚氨酯改性环氧树脂所用胺类固化剂有关,固化物质存在游离胺,易被氧化而产生黄色物质,或树脂其他分子结构氧化产生含酮类有色物质^[14]。

2.2 拉伸试验结果分析

聚氨酯改性环氧树脂经过不同干湿、冻融循环以后,其拉伸荷载-位移曲线(各曲线为平均拉伸强度试样的荷载-位移曲线)见图6。如图6所示,随着干湿、冻融循环次数的增加,达到相同位移所需的拉力变小。后续将从拉伸强度与断裂伸长率两个方面对聚氨酯改性环氧树脂干湿、冻融循环后拉伸性能的演化与机理进行分析。

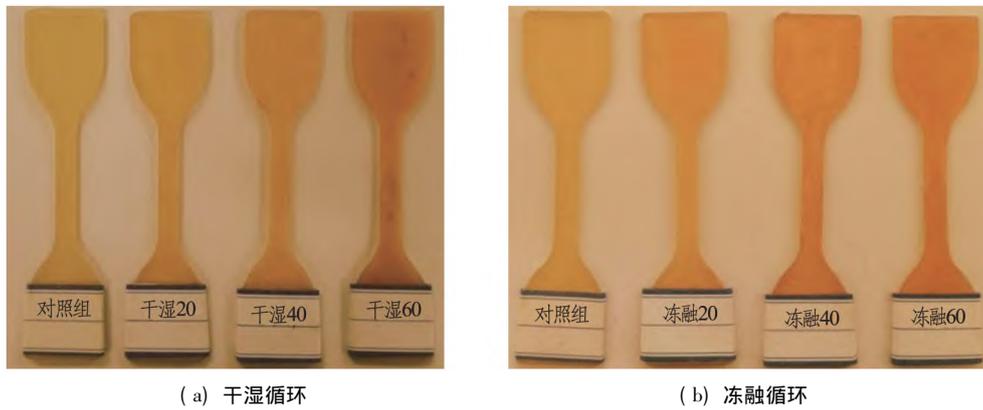


图 5 聚氨酯改性环氧树脂经干湿、冻融循环后外观变化

Fig.5 Appearance changes of polyurethane modified epoxy resin after dry-wet and freeze-thaw cycles

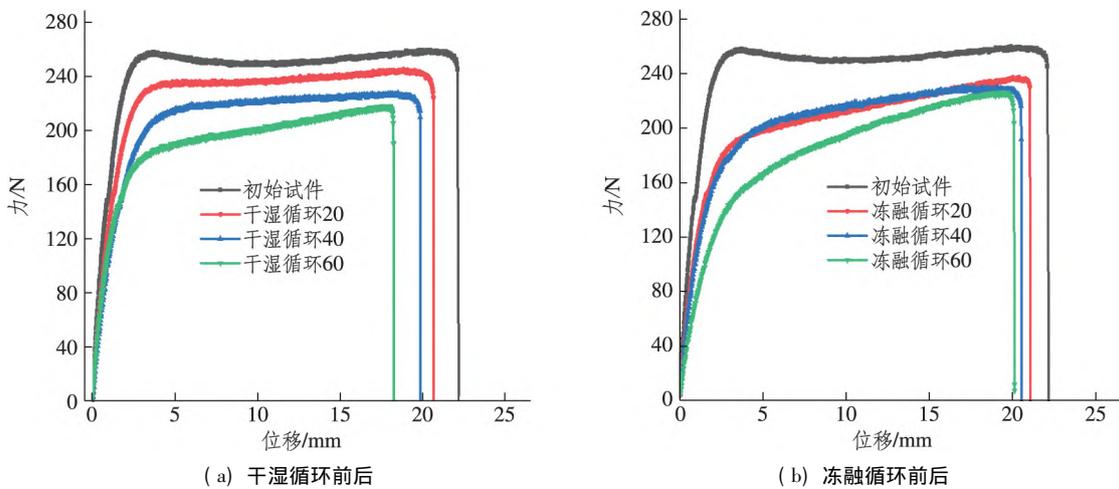


图 6 聚氨酯改性环氧树脂水作用前后荷载-位移曲线

Fig.6 Load-displacement curves of polyurethane modified epoxy resin before and after water action

聚氨酯改性环氧树脂经过干湿、冻融循环后 进行拉伸试验 结果(拉伸强度、断裂伸长率) 如图 7 所示。由图 7 可知 随着干湿、冻融循环次数的增加, 聚氨酯改性环氧树脂拉伸强度呈现出逐渐减弱的趋势。如干湿循环为 60 次时, 拉伸强度为 18.2 MPa, 相较于初始试件 21.6 MPa 约降低了 15.5%; 冻融循环为 60 次时, 拉伸强度为 18.8 MPa, 相较于初始试件降低约 12.8%。聚氨酯改性环氧树脂断裂伸长率随着干湿、冻融循环次数增加也表现出逐渐降低的规律。如干湿循环为 60 次时, 断裂伸长率为 54.8%, 相比初始试件 63.1%, 约降低了 13.15%; 冻融循环 60 次后, 断裂伸长率为 57.8% 相比初始试件约降低了 8.4%。

上述现象原因为高分子聚合物材料主要依靠分子内的化学键或分子间范德华力及氢键等来抵抗外部荷载作用, 其破坏形式为分子内化学键断裂、分子间滑脱破坏、分子间范德华力(氢键) 破

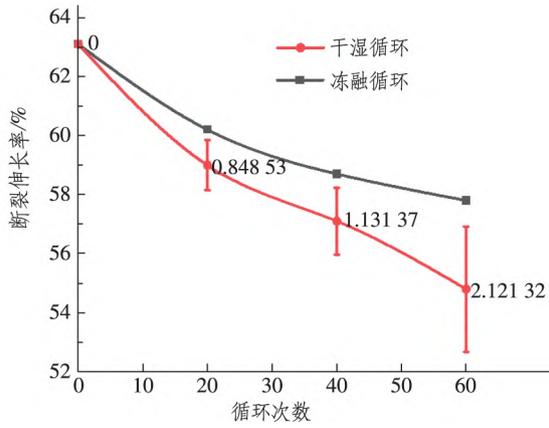
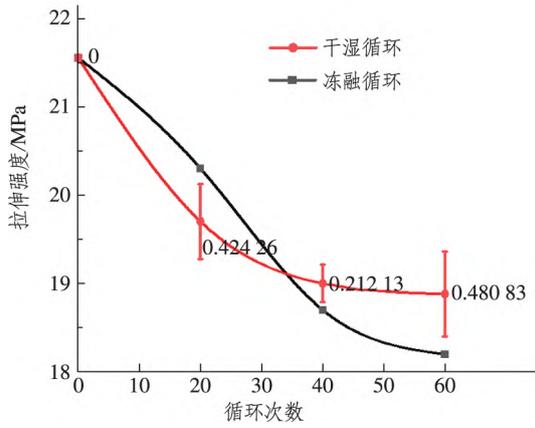
坏等, 断裂形式如图 8 所示。聚氨酯改性环氧树脂随着干湿、冻融循环次数的增加, 在水分子作用下, 其基体内部产生一定塑化、水解、溶胀等作用, 部分化学键被水分子破坏, 如酯基水解或部分较弱范德华力(氢键) 断裂, 造成树脂内部结构产生缺陷。在外部拉伸荷载作用下, 局部产生应力集中现象, 导致整体强度降低, 断裂伸长率减小。

2.3 拉伸剪切试验结果分析

聚氨酯改性环氧树脂拉伸剪切试验结果如图 9 所示, 可以看出: 随着干湿、冻融循环次数的增加, 拉伸剪切强度呈现出先减弱后增强的规律。干湿循环为 20 次时, 达到最低值 6.63 MPa 相较于初始试件 6.84 MPa, 降幅为 3.1%。冻融循环为 40 次时, 达到最低值 6.52 MPa, 相较于初始试件 6.84 MPa, 降幅为 4.7%。随着循环次数的逐渐增加, 拉伸剪切强度开始上升, 干湿循环 60 次

后,其强度较初始值提高了 6.7%;冻融循环 60 次后强度与初始值接近。总体而言,干湿或冻融作

用对聚氨酯改性环氧树脂的剪切强度影响不大。



注:图中数字为本组数据的标准差。

图 7 聚氨酯改性环氧树脂水作用前后拉伸试验结果

Fig.7 Tensile test results of polyurethane modified epoxy resin before and after water action

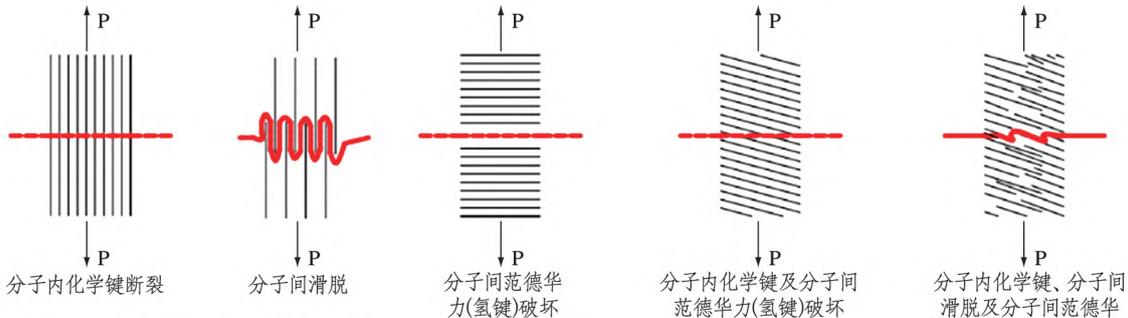
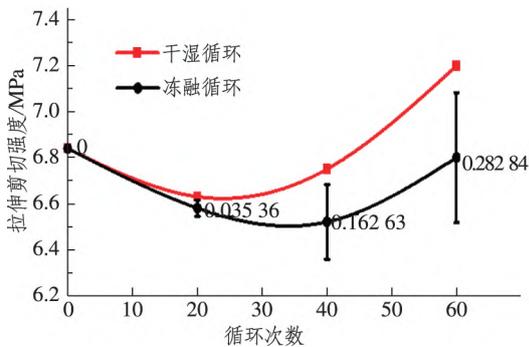


图 8 高分子聚合物微观断裂形式^[15]

Fig.8 Microscopic fracture forms of polymer^[15]



注:图中数字为本组数据的标准差。

图 9 聚氨酯改性环氧树脂水作用前后拉伸剪切试验结果

Fig.9 Tensile shear test results of polyurethane modified epoxy resin before and after water action

干湿、冻融循环前期,环氧树脂吸水率较高,水分子削弱了树脂-钢板间较弱的范德华力及氢键力,从而降低了与钢板间的黏结强度。随着干

湿、冻融循环次数的增加,聚氨酯改性环氧树脂由于水解作用产生较多极性分子,尽管水分子对树脂-钢板间范德华力有一定破坏作用,但到循环后期,较弱的化学键力已经被水分子完全破坏,交联密度不再减小,反而由于水解产生极性分子的极性作用与钢板间产生新的物理或化学交联,从而使聚氨酯改性环氧树脂-钢板界面黏附性有所增强。

3 微观结果分析

3.1 红外光谱试验结果分析

为研究聚氨酯改性环氧树脂干湿、冻融循环前后分子结构变化,对干湿、冻融循环前后聚氨酯改性环氧树脂试样进行红外光谱测试,从分子角

度分析水对聚氨酯改性环氧树脂基体的老化机理。标准化红外光谱如图10、11所示。

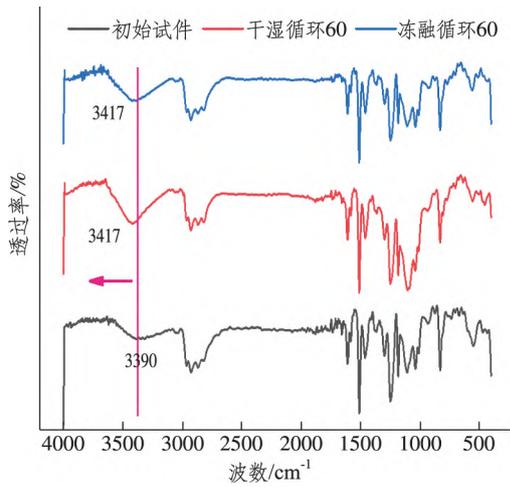


图10 聚氨酯改性环氧树脂水损害前后红外光谱
Fig.10 Infrared spectras of polyurethane modified epoxy resin before and after water damage

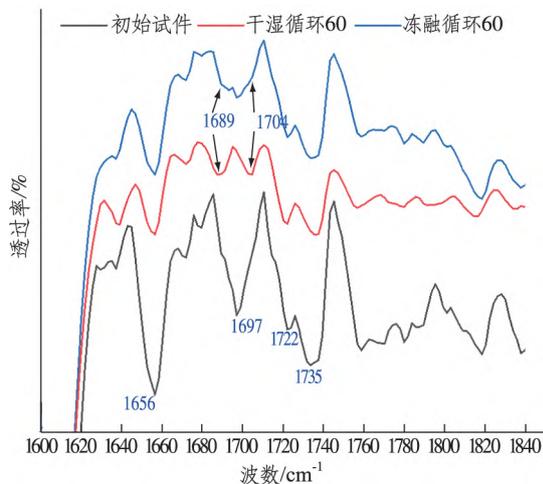


图11 聚氨酯改性环氧树脂水损害前后
红外光谱羰基吸收峰

Fig.11 Carbonyl absorption peaks of infrared spectras of polyurethane modified epoxy resin before and after water damage

聚氨酯改性环氧树脂是通过聚氨酯中—N=C=O官能团与环氧树脂中的羟基发生化学反应,枝接到环氧树脂上形成共聚物,以网络的形式相互贯穿形成复杂的聚集态网状结构。由图10可以看出,吸收峰 1735 cm^{-1} 为氨基甲酸酯或其他酯基中自由C=O吸收,吸收峰 1722 cm^{-1} 为共轭作用下酯基C=O自由吸收,吸收峰 1697 cm^{-1} 为多个羰基重叠吸收,吸收峰 1656 cm^{-1} 处为氢键化脲基C=O吸收^[16-17]。通过图11对比发现,经过干

湿、冻融循环60次后, 1697 cm^{-1} 吸收峰由单峰变成双峰,对应 3390 cm^{-1} 处N—H、O—H吸收峰增强且波数向高波位移动。由此说明脲基甲酸酯、氨基甲酸酯等其他酯基发生了水解反应,产生新的羰基和羟基^[18]。

3.2 水接触角试验结果分析

聚氨酯改性环氧树脂的水接触角结果如图12所示。由图12可知,聚氨酯改性环氧树脂水接触角均小于 90° ,具有亲水性,这与聚氨酯改性环氧树脂分子结构构成有关,树脂内部本身存在极性基团,如氨基、羟基及羰基等,属于亲水性基团^[19]。随着干湿、冻融循环次数的增加,水接触角逐渐降低,说明经过干湿、冻融循环后,聚氨酯改性环氧树脂亲水性增强,为水分子进一步侵蚀提供便利,水分子向树脂基体内部扩散变得更加容易。结合接触角理论及红外光谱结果分析可能原因:由于水分子物理老化(塑化、溶胀)及化学老化(水解作用),树脂基体表面劣化,粗糙度有所增加^[20],从而增加增强了树脂对水分子的吸附作用,为水分子向树脂内部进一步扩散提供条件。

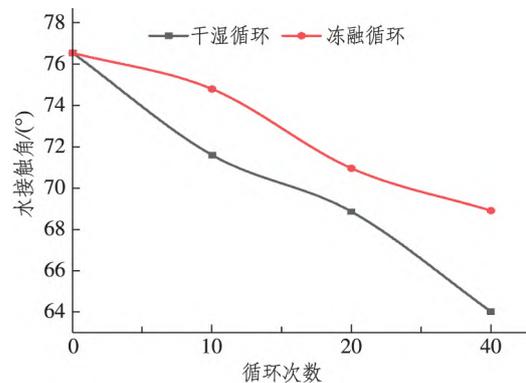


图12 聚氨酯改性环氧树脂循环前后水接触角
Fig.12 Water contact angles of polyurethane modified epoxy resin before and after cycle

3.3 SEM 微观形貌分析

干湿、冻融循环前后聚氨酯改性环氧树脂哑铃状拉伸试样断裂面如图13所示。由图13可以看出:未进行干湿、冻融循环的聚氨酯改性环氧树脂拉伸断裂界面形貌有大分子蜷曲柔性物质出现,表面较为粗糙,破坏形态无规律;经过干湿循环60次后,拉伸断裂面出现虽然出现大分子蜷曲物质,但破坏形态是由某点呈现一定走向的应力

银纹,具有规律性;经过冻融循环60次后,拉伸断裂面未出现应力银纹,而是从一点呈现一定分叉

的裂缝,界面较为平整,断层不明显且断裂面均匀分布白色颗粒。

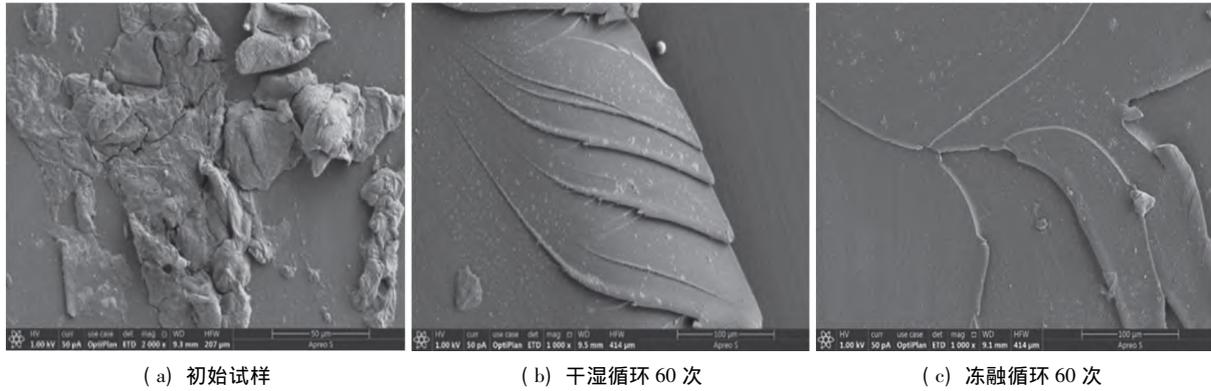


图13 聚氨酯改性环氧树脂循环前后拉伸断裂形貌

Fig.13 Tensile fracture morphology of polyurethane modified epoxy resin before and after cycle

以上现象说明:在水分子作用下,聚氨酯改性环氧树脂内部产生一定物理老化(塑化、溶胀)及化学老化(水解),使其内部产生缺陷,这些缺陷在外部拉伸荷载作用下,出现应力集中而产生局部的塑性形变和取向,在树脂表面或内部垂直于应力方向上出现微细凹槽;随着外部拉伸荷载作用力增大,就容易产生银纹或裂纹,随后银纹或裂缝开始扩散发展,产生撕裂破坏。这种形态破坏消耗能量要小于韧窝状破坏能量,树脂能量耗散能力没有完全发挥,造成干湿、冻循环后的拉伸强度降低,试件提前断裂,伸长率下降。

4 结论

本文对聚氨酯改性环氧树脂开展了干湿循环试验和冻融试验,分别从宏观和微观角度测试分析了水作用后聚氨酯改性环氧树脂的力学性能变化及微观机理,主要得出以下结论。

1) 干湿、冻融循环后,随着循环次数的增加,聚氨酯改性环氧树脂拉伸强度和断裂伸长率均呈逐渐减弱的趋势。

2) 随着干湿、冻融循环次数增加,聚氨酯改性环氧树脂与钢板间拉伸剪切强度呈现出先减弱后增强的规律,但变化幅度较小。总体而言,干湿或冻融作用对聚氨酯改性环氧树脂与钢板间黏结强度影响不大。

3) 水接触角试验表明聚氨酯改性环氧树脂具有亲水性。随着干湿、冻融循环次数的增加,水接触角逐渐减小,亲水性增强,水分子向树脂基体

内部扩散更加容易。

4) 微观扫描发现水作用后聚氨酯改性环氧树脂内部产生缺陷,外部拉伸荷载作用下缺陷处出现应力集中,产生银纹或裂纹,造成拉伸强度和断裂伸长率降低。

参考文献:

- [1] 王民,方明山,张革军,等.港珠澳大桥钢桥面沥青铺装结构设计[J].桥梁建设,2019,49(4):69-74.
- [2] YU P,LI G T,ZHANG L G,et al.Regulating microstructures of interpenetrating polyurethane-epoxy networks towards high-performance water-lubricated bearing materials [J].Tribology International,2019,131:454-464.
- [3] HARANI H,FELLAH S,BAKAR M.Toughening of epoxy resin using synthesized polyurethane prepolymer based on hydroxyl-terminated polyesters [J].Journal of Applied Polymer Science,2015,70(13):2603-2618.
- [4] 周应先,陈宪宏,侯清麟,等.接枝和非接枝聚氨酯、环氧树脂互穿网络聚合物的制备及其性能[J].功能材料,2012,43(20):2777-2781.
- [5] 宋雪晶,罗运军,李国平,等.超支化聚醚/丁羟聚氨酯互穿网络的制备及力学性能[J].高分子材料科学与工程,2009,25(3):1-4.
- [6] 李凡,陈立新,巫光毅.聚氨酯预聚体的合成及其增韧环氧树脂胶粘剂的研究[J].中国胶粘剂,2014,23(7):29-32.
- [7] 贺求生.钢-UHPC组合桥面铺装用聚氨酯/环氧树脂改性沥青的性能研究[D].长沙:湖南大学,2021.
- [8] 赵江涛.聚氨酯对环氧树脂改性沥青及混合料性能影响研究[J].合成材料老化与应用,2023,52(1):

- 73-75.
- [9] 卢琳娜,李永贵,卢麒麟.纤维素纳米晶/环氧树脂复合材料的制备及性能研究[J].功能材料,2020,51(1):1196-1201.
- [10] 黎迪晖.水碱浸泡条件下环氧树脂的性能演化与分子动力学模拟[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.
- [11] 唐莎.试样尺寸对水及碱环境下环氧树脂的长期性能影响[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.
- [12] 中国石油和化学工业联合会.胶粘剂老化条件指南:GB/T 35489—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [13] 中国石油和化学工业联合会.胶粘剂 拉伸剪切强度的测定(刚性材料对刚性材料):GB/T 7124—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [14] 王远洋,舒丽君.耐黄变环氧树脂中国专利现状分析[J].新材料产业,2021,320(1):61-66.
- [15] 洪斌.聚氨酯基CFRP拉挤板材的耐水碱盐性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2018.
- [16] PRINCI E, VICINI S, CASTRO K, et al. On the micro-phase separation in waterborne polyurethanes [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2009, 210(10): 879-889.
- [17] 罗珍,陶灿,韩曦曦,等.水量对水性聚氨酯聚集形态及粘接性能的影响[J].高校化学工程学报,2017,31(3):641-649.
- [18] 王鹏.轨道交通用聚氨酯微孔弹性支撑研制[D].北京:北京化工大学,2017.
- [19] 黄诗琪,张启伟,朱天容,等.新型糖基化多肽富集材料的研究进展[J].应用化学,2021,38(11):1423-1431.
- [20] 牛一凡,李璋琪,朱晓峰.全湿热场下碳纤维-环氧树脂复合材料弯曲性能及寿命预测[J].复合材料学报,2020,37(1):104-112.

Water Resistance of Polyurethane Modified Epoxy Resin

LIU Wei¹, MEI Jiahong¹, SHAN Jingsong², WANG Xiang¹, SONG Chengfa²

(1. Shandong Luqiao Group Co., LTD., Jinan 250014, China;

2. College of Civil Engineering and Architectures, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: Polyurethane modified epoxy resin has good bonding performance and deformation resistance, and has become one of the choices of bonding layer materials for steel bridge deck pavement. Based on the solid project of steel bridge deck in a coastal area of Shandong Province, the water damage resistance of polyurethane modified epoxy resin as the bonding layer of steel bridge deck was studied. The dry-wet cycle and freeze-thaw cycle tests of water erosion were designed. The mechanical properties and microscopic damage mechanism after water action were studied by combining macro and micro test methods. The results are as follows. During the dry-wet/freezing-thaw cycles, the appearance color of the polyurethane modified epoxy resin becomes yellow, and the internal defects cause stress concentration, resulting in a decrease in tensile strength and elongation at break. With the increase of the number of dry-wet/freezing-thaw cycles, the shear strength between the resin and the steel plate decreased in the early stage, and increased slightly in the later stage, and the overall change was not significant. Under the action of water, the ester group has a certain hydrolysis, the water contact angle is reduced, the hydrophilicity is enhanced, and the crazing or crack propagation damage can be found under the microscopic tensile fracture surface.

Keywords: polyurethane; epoxy resin; modification; water damage resistance

(责任编辑 李秀芳)