

聚氨酯增韧改性环氧树脂作为混凝土裂缝 快速修补材料的研究

陈杨杰, 张雄飞*

(长沙理工大学 化学与生物工程学院, 湖南 长沙 410114)

摘要: 环氧树脂的脆性是限制其应用的一个关键因素, 为了增强环氧树脂的韧性, 该文以 2,4-甲苯二异氰酸酯和聚丙二醇为原料合成了端基为-NCO 基的聚氨酯预聚物, 在氮气保护下与环氧树脂 E-51 进行共混反应, 得到了聚氨酯改性的环氧树脂, 以丁二醇二缩水甘油醚(BDGE)作为稀释剂, 聚硫醇作为固化剂, 得到了室温快速固化的改性环氧树脂裂缝修补材料。结果表明: 聚氨酯预聚物(PU)含量为 15%, 改性环氧树脂与固化剂聚硫醇的配比为 1:1 时, 增韧效果最好, 同时力学性能提升最为明显, 样品伸长率达到了 140%, 抗拉强度达到了 49.9 MPa。而且, 随着 PU 预聚物用量的增加, 改性环氧树脂的固化物热稳定性先增加后降低, PU 预聚物用量为 15% 时, 改性环氧树脂热稳定性达到最大值。同时, 实现了室温条件下, 固化时间可以控制在 30 min~2 h 任意调控。

关键词: 聚氨酯; 改性环氧树脂; 快速修补材料

1 前言

环氧树脂(EP)是一种热固性树脂, 具有黏结性强、收缩率低、耐化学介质和机械强度高特性, 因而在航空、电子及建筑等领域被广泛用作胶黏剂。环氧树脂作为一种优秀的胶黏材料, 其作为混凝土裂缝材料也应用极广, 但因其脆性大而引起的耐冲击性差及容易二次开裂, 限制了其在混凝土裂缝修补材料中的应用。许多研究人员为改善其脆性而对其进行了大量的韧性改性研究, Ching Hsuan Lin 等通过添加磷化聚芳醚酮热塑性树脂在固化剂中, 在固化过程中利用磷化聚芳醚酮热塑性树脂包覆环氧树脂球形颗粒进而形成网络-球形粒子结构, 达到玻璃化转变温度达到 350 °C, 在高温下韧性不减少的目的; Biao Yang 等通过添加 PVB/液体橡胶弹性体, 通过橡胶弹性体的端羟基与环氧树脂发生化学接枝反应生成嵌段共聚物, 拉伸强度能够达到 50 MPa; Le Hoang Sinh 等通过添加端胺基液晶共聚(酯酰胺)把结构有序的液晶聚酯酰

胺引入到环氧树脂结构中, 断裂拉伸强度达到 0.73 MPa/m^{1/2}; Nils Roenner 通过添加 36% 无机纳米二氧化硅, 韧性增强了 1 倍; Jing Lin 等利用原位聚合, 通过形成聚氨酯(壳)-纳米二氧化硅(核)结构, 利用聚氨酯与环氧树脂反应, 抗拉强度达到 50 MPa; Du Ngoc Uy Lan 等利用乳液聚合法制备了聚(甲基丙烯酸甲酯)-聚乙烯的多孔复合物增韧环氧树脂, 使得固化产物玻璃化转变温度增加到 340 °C。聚氨酯是一类具有独特的三维网络球状结构, 能够通过吸收分散能量起到内增韧效果的高聚物。近年来, 利用支化高聚物共混增韧改性环氧树脂的已有报导。聚氨酯作为支化聚合物的一种, 与环氧树脂相容性好, 而且具有良好的韧性, 有望成为良好增韧改性环氧树脂的超支化聚合物。该文采用共混法, 利用聚氨酯对环氧树脂进行改性, 希望通过制备一种具有高活性官能团的端基聚氨酯预聚物, 直接与环氧树脂发生化学交联, 形成具有支链聚氨酯结构的改性环氧树脂, 实现环氧树脂的增韧改性。同时选择一种合适的添加剂和固化剂, 以期制备一种高韧性的快速混凝土裂缝修补材料。

收稿日期: 2018-04-13

基金项目: 湖南省教育厅项目(编号: 17c0026); 长沙理工大学电力与交通材料保护湖南省重点实验室开放基金项目(编号: 2015CL04)

作者简介: 陈杨杰, 男, 硕士研究生, E-mail: 18274898035@163.com

* 通信作者: 张雄飞, 男, 副教授, E-mail: zxf090233@163.com

2 试验部分

2.1 改性环氧树脂的制备

PU 预聚物制备:称取一定量的聚醚二元醇,加入到一个洁净干燥的 500 mL 三口烧瓶中,油浴加热并保持搅拌,至 100 ℃回流脱水 1 h,然后加入 2,4-甲苯二异氰酸酯,在氮气保护下,恒温 1 h,将产物转移至一个 100 mL 洁净干燥的烧杯中,冷却至室温,加入一定量扩链剂 1,4-丁二醇及交联剂三羟甲基丙烷,搅拌均匀,密封待用。

PU 改性环氧树脂的制备:按一定配比,称取一定量环氧树脂 E-51,加入到一个洁净干燥的 500 mL 三口烧瓶中,100 ℃条件下减压回流脱水 1 h,然后加入聚氨酯预聚物及一定量的非活性稀释剂。氮气作为保护气体,在油浴加热至 120 ℃恒温,保持搅拌,反应 1 h 后,称取预聚物进行红外测试,继续反应 1 h,冷却至室温,密封待用。

2.2 固化胶黏物的制备

在室温条件下,以硅油作为脱模剂、硅烷偶联剂作为消泡剂,将改性环氧树脂与聚硫醇、DMP-30(环氧促进剂)按照特定比例搅拌均匀,室温下做成直径为 1.2 cm、长度为 10 cm 的圆柱体样品。

3 结果与讨论

3.1 拉伸强度和伸长率测试

在 DMP-30 用量为 3% 时,将直径为 1.2 cm、长为 10 cm 的标准试样,进行拉伸长度及强度测试,测试温度 23 ℃,拉伸速度 5 mm/min,直至断裂,读取断裂时的数值,以 3 个样品的测试结果平均值作为最终测试结果(图 1)。

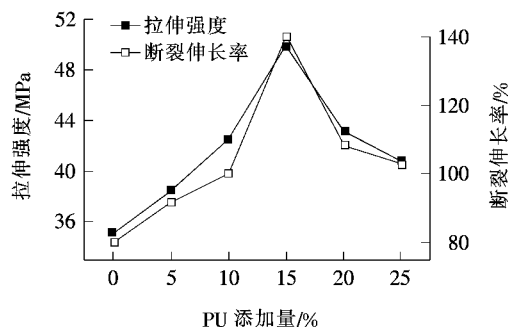


图 1 不同配比条件下的环氧树脂拉伸强度及断裂时的伸长率结果

从图 1 可以看出:样品的拉伸强度及断裂时的伸长率均随着聚氨酯的加入呈先增加后减小的趋势,当聚氨酯的添加量为 15% 时达到最大值 50 MPa 和 140%,说明当改性环氧树脂中聚氨酯的含量为 15% 时,力学性能最佳。

3.2 抗压强度和黏结强度测试

在 DMP-30 用量为 3% 时,将不同配比条件下的固化产物制备成 20 mm×20 mm×20 mm 的立方体试样,放在 XL-250A 万能试验机上进行测试。其中黏结强度测试时,将 A 组分与 B 组分混合后,浇筑于水泥混凝土试样中,黏结强度在完全干燥条件下测试,读取固化物与混凝土试样界面被破坏时的数据。试验结果见图 2。

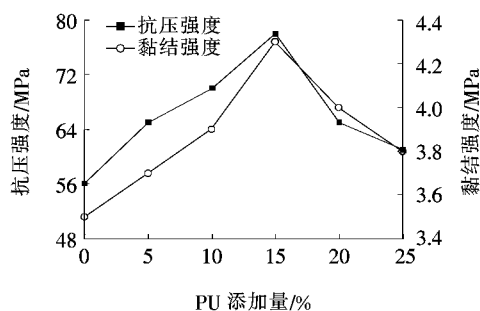


图 2 不同配比条件下环氧树脂的抗压强度和黏结强度

从图 2 可以看出:① EP 固化产物的抗压强度最低,为 56 MPa,加入聚氨酯预聚物后,改性环氧树脂的抗压强度均高于 56 MPa,抗压强度随着聚氨酯用量的增加先增大后减小,在 PU 的用量为 15% 时达到最大值 78 MPa;② EP 固化物的黏结强度为 3.5 MPa,小于其他固化产物,同时随着环氧树脂用量的增加,改性环氧树脂固化物的黏结强度先增加后减少,在 PU 用量为 15% 时达到最大值 4.3 MPa。

3.3 红外表征

采用美国 Nicolet Instrument Corporation 公司的 Avatar360 型红外光谱仪对力学性能最佳的 PU15% 固化产物的聚氨酯预聚物、环氧树脂、改性环氧树脂、固化产物进行红外测试,得到图 3 的红外光谱图。在聚氨酯预聚物的红外光谱图中,3 305 cm^{-1} 是仲胺的伸缩振动峰,1 729 cm^{-1} 是酯基的伸缩振动峰,1 223 cm^{-1} 是酯基中的 C—O 键的伸缩振动峰,说明反应有氨基甲酸酯生成,聚氨酯的特征官能团是氨基甲酸酯,表明有聚氨酯生成。而 2 273 cm^{-1} 是异氰酸酯基的不对称伸缩振动峰,1 378 cm^{-1} 是异氰酸酯基的对称伸缩振动峰,表明聚氨酯预聚物是以高活性的异氰酸酯基为端基的预聚物,由此可知此聚氨酯为支化聚氨酯;

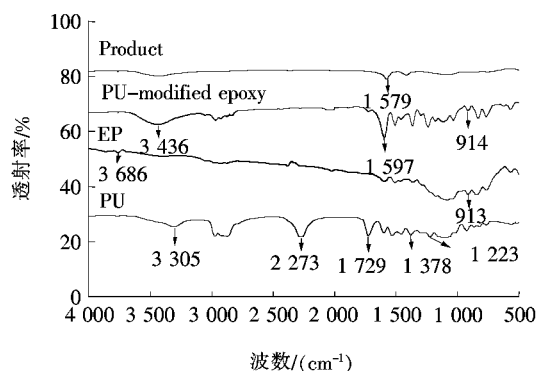


图3 PU15%预聚物、环氧树脂、改性环氧树脂、固化产物的红外光谱图

在环氧树脂 E51 的红外光谱图中, $3\,686\text{ cm}^{-1}$ 是羟基的伸缩振动峰, 913 cm^{-1} 是环氧树脂中环氧基团的特征吸收峰; 在改性环氧树脂的红外光谱图中, $3\,623\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基振动峰消失, $3\,436\text{ cm}^{-1}$ 处生成了仲胺的伸缩振动峰, 914 cm^{-1} 处保留了环氧树脂中环氧基团的特征吸收峰, 而在 $2\,273\text{ cm}^{-1}$ 处存在的一NCO 基团消失, 说明异氰酸酯基与环氧树脂的羟基全部发生

了反应, 而在 $1\,597\text{ cm}^{-1}$ 为酰胺的 C=O 伸缩振动峰, 峰型较聚氨酯预聚物变尖锐, 表明环氧树脂的羟基直接与聚氨酯端异氰酸酯基发生反应, 生成了酰胺类化合物; 从固化产物的红外光谱图中可以看出, 环氧树脂中环氧基团 914 cm^{-1} 消失, 说明环氧基全部参与了固化反应, 而 $1\,597\text{ cm}^{-1}$ 为酰胺的 C=O 伸缩振动峰, 说明聚氨酯与环氧树脂反应的键在固化过程中没有断裂。通过力学性能数据分析得出, 在 PU 预聚物用量为 15% 时, 以异氰酸酯为端基的聚氨酯预聚物与环氧树脂的羟基直接发生了化学反应, 产生了最大程度的化学交联和物理互锁; 在 PU 预聚物用量低于 15% 时, 化学交联程度不够, 拉伸强度和伸长率会低于最大值; 在 PU 预聚物用量高于 15% 时, 以异氰酸酯为端基的聚氨酯预聚物与环氧树脂发生了最大程度的化学交联和物理互锁, 但是过量的聚氨酯预聚物在固化过程中会相互发生聚合反应生成聚氨酯高聚物, 固化后会与环氧树脂发生相分离, 从而使得力学性能下降。

3.4 材料表面微观形貌分析

图 4 为固化产物的扫描电镜图。

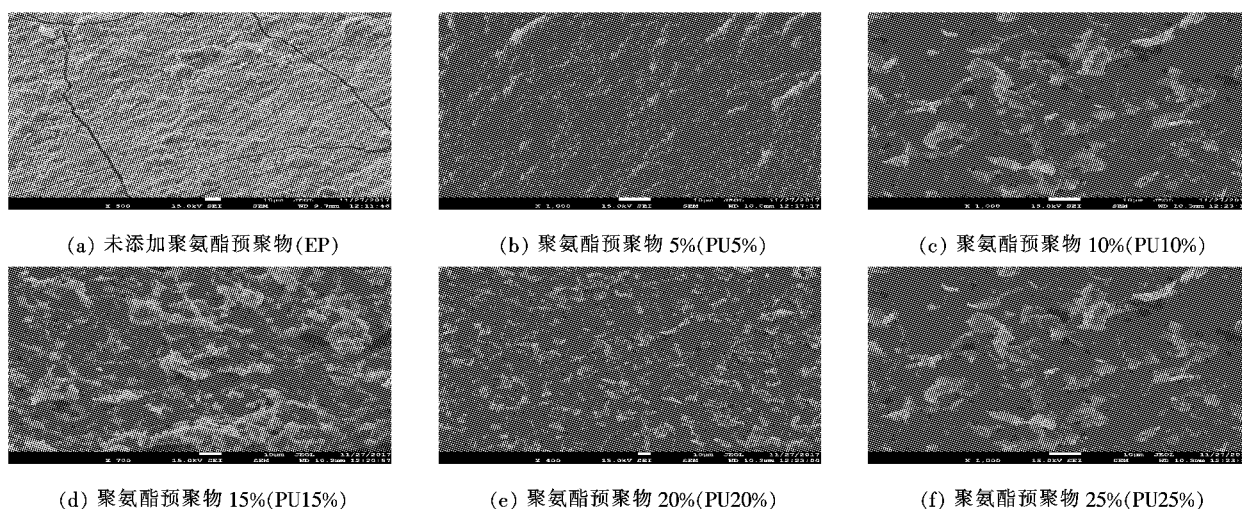


图4 固化产物扫描电镜图

从图 4(a) 中可以看出: 未添加聚氨酯预聚物的固化产物的表面没有孔洞, 而且有很多直径为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 左右裂缝, 与后面的一系列扫描电镜图相比, 表面相对光滑; 图 4(b)~(f) 是不同聚氨酯预聚物用量下的扫描电镜图, 当聚氨酯预聚物用量逐渐增加时, “孔洞”的直径呈现先增大后减小再增大的趋势, 在聚氨酯用量为 15% 达到最小值; “孔洞”分布呈现先不规则后规则再不规则的趋势, 在聚氨酯用量为 15% 达到分布最规则。当聚氨酯用量为 15% 时, “孔洞”孔径最均匀, 固

化产物的切面上有一系列孔洞, 分布均匀且直径大约为 $2\text{ }\mu\text{m}$, 说明聚氨酯预聚物通过端异氰酸酯基直接与环氧树脂的羟基发生了反应, 而且合成的聚氨酯预聚物分子量分布比较均匀一致, 与力学性能与红外光谱图中的环氧树脂中羟基的消失及异氰酸酯的消失相符合。“孔洞”结构的形成, 与固化过程中聚氨酯与环氧树脂受到流体静拉力作用产生的体积收缩率有关, 由于在静拉力的作用下环氧树脂的体积收缩率远小于聚氨酯的体积收缩率, 从而使颗粒内部或颗粒/基体的界

面破坏而产生“孔洞”，“孔洞”产生的塑性体膨胀能够达到减少应力集中和阻止断裂的目的。

3.5 固化特性分析

3.5.1 差示扫描量热法分析

称取各样品 1.12 mg,在氩气保护条件下,采用升温速率 20 K/min 在 0~600 ℃ 的范围内进行 DSC 测试分析。图 5 为 EP、PU5%、PU10%、PU15%、PU20%、PU25%的固化产物的 DSC 曲线图,其中 EP 表示纯环氧树脂固化产物的 DSC 热分析曲线图,取转变区的中间值为玻璃化转变温度,将玻璃化转变温度的数值总结如表 1 所示。

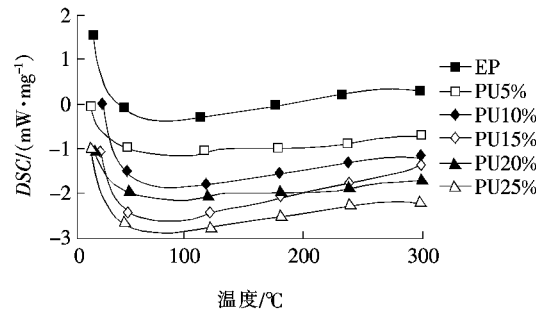


图 5 不同配比条件下的环氧树脂固化产物的 DSC 曲线图

表 1 不同配比条件下的环氧树脂固化产物的 T_g 值

样品	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max-PU}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max-EP}}/^\circ\text{C}$
EP	183.5	—	371.5
PU5%	190.2	315.4	389.6
PU10%	194.6	322.1	393.4
PU15%	215.5	337.6	412.9
PU20%	193.8	327.2	390.4
PU25%	184.7	321.7	387.5

从图 5 及表 1 中可以看出:随着聚氨酯预聚物用量从 5%增加到 15%时,玻璃化转变温度呈递增趋势,从 183.5 ℃ 递增到 190.2、194.4 ℃,当 PU 预聚物含量为 15%时达到最高值 215.5 ℃;当聚氨酯用量继续增加时,玻璃化转变温度呈递减趋势,当 PU 含量为 25%时,玻璃化温度降低为 184.7 ℃。从图中可以看出,热分解的过程分为两步:第一步热分解为纯的聚氨酯的热分解,记为 $T_{\text{max-PU}}$;第二步热分解为纯的环氧树脂的热分解,记为 $T_{\text{max-EP}}$ 。从表中可以看出 $T_{\text{max-PU}}$ 及 $T_{\text{max-EP}}$ 随着聚氨酯含量的增加,先增加后减少,在聚氨酯含量为 15%时达到最大值。 T_g 、 $T_{\text{max-PU}}$ 和 $T_{\text{max-EP}}$ 的值与力学性能的递变规律相符合,表明改性环氧树脂的分子量随着聚氨酯预聚物的

用量增加而增加,在聚氨酯用量达到 15%时反应完全,分子量达到最大值。

3.5.2 热重分析

称取各样品 1.12 mg,在氩气保护条件下,采用 6 个样本的热重测试温度区间为 0~600 ℃,升温速率为 20 K/min,从热重数据中可以得出 20%及 80%质量损失时的温度,同时在热重测试结束时测量产物的剩余质量(图 6)。

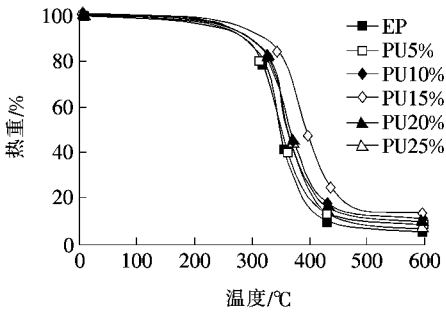


图 6 不同配比条件下的环氧树脂固化产物的热重曲线图

从图 6 可以看出:在 600 ℃ 时,EP 固化产物的剩余质量最小,固化产物的剩余质量随着聚氨酯预聚物用量的增加先增大后减小,在聚氨酯预聚物的用量为 15%时达到最大值,表明聚氨酯的用量为 15%时,固化产物的热稳定性最高。在同一反应体系中,形成的固化产物化学交联程度越高,分子量越大,则热稳定性越高,根据图 4 可以得出在聚氨酯预聚物的用量为 15%时,固化产物的分子量最大和化学交联程度最高,与力学性能最佳、相容性最好、“孔洞”分布和尺寸均匀相符合。

3.6 不同固化促进剂 DMP-30 用量对 PU15%固化产物性能的影响

在 A、B 组分配比为 1:1,其他条件不变的情况下,通过改变 DMP-30 的用量调整固化时间,测试结果见表 2。

表 2 不同 DMP-30 用量对 PU15%固化产物性能的影响

DMP-30/ %	固化时间 (PU15%)/min	抗压强 度/MPa	抗拉强 度/MPa	断裂伸长 率/%
0	420	74	46	129
0.5	138	75	48	138
1.0	116	75	48	138
1.5	97	76	48	139
2.0	77	76	49	139
2.5	57	77	49	140
3.0	35	78	50	140

从表2可以看出:随着固化促进剂DMP-30的用量增加,固化时间随之减少,当固化促进剂的用量达到3%时,固化时间达到最小值,表明固化促进剂对加速固化反应的进行有促进作用,同时,抗压强度、抗拉强度和断裂时的伸长率变化值不大,表明DMP-30对力学性能的影响可以忽略。根据可操作时间须大于30 min的施工标准,选择DMP-30促进剂的用量为0.5%~3%,实现固化时间可以控制在30 min~2 h任意调控。

4 结论

(1) 以端异氰酸酯基聚氨酯增韧改性环氧树脂,以聚硫醇为固化剂制备了一种增韧效果优良和室温快速固化的混凝土裂缝修补材料。固化产物的抗拉强度及断裂时的伸长率随着改性环氧树脂中聚氨酯含量的增加呈先增加后减少的趋势,样品的抗拉强度及断裂时的伸长率在聚氨酯含量为15%时达到最大值,分别为49.9 MPa及140%,抗压强度达到53 MPa。

(2) 固化产物的热重分析及DSC测试分析表明:15%含量的环氧树脂具有最高的玻璃化转变温度 T_g 、 T_{max-PU} 及 T_{max-EP} ,分别为215.5、337.6、412.9℃,在温度达到600℃时,剩余质量达到最高值13.4%,表明在聚氨酯含量15%时,聚氨酯通过-NCO与环氧树脂的-OH发生了最大程度的三维网络结构的化学交联,反应完全,没有产生相分离,热稳定性能良好。

(3) 通过控制固化促进剂DMP-30的用量在1%~3%,可以实现固化时间在30 min~2 h内任意调控,同时对抗压强度、抗拉强度和断裂时的伸长率的影响可以忽略,表明DMP-30是一种性能优良的固化促进剂。

参考文献:

- [1] 张磊,黄卫,宗海.高性能环氧树脂处治水泥混凝土路面裂缝研究[J].公路交通科技,2006(8).
- [2] Lemay J D, Kelley F N. Structure and Ultimate Properties of Epoxy Resins[M]. Epoxy Resins and Composites III. Springer Berlin Heidelberg, 1986: 115-148.
- [3] 胡传群,万式青.环氧树脂增韧技术进展[J].化工新型材料,2017(1).
- [4] 马瑞杰,山颖获,李春轩,等.混凝土建筑材料用高弹性环氧基裂缝修补材料的研究进展[J].粘接,2017(3).
- [5] 聂亚楠,王成启.高缓凝低脆性环氧建筑结构胶的研究[J].新型建筑材料,2017(1).
- [6] 陈玲玲,李玮,慈吉良.量子点/环氧树脂复合材料的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2017(3).
- [7] Lin C H, Wang Y R, Feng Y R, et al. An Approach of Modifying Poly(Aryl Ether Ketone) to Phenol-Containing Poly(Aryl Ether) and its Application in Preparing High-Performance Epoxy Thermosets[J]. Polymer, 2013, 54(6): 1 612-1 620.
- [8] Yang B, Wang W, Huang J. Synergic Effects of Poly(Vinyl Butyral) on Toughening Epoxies by Nanostructured Rubbers[J]. Polymer, 2015, 77: 129-142.
- [9] Le H S, Son B T, Trung N N, et al. Improvements in Thermal, Mechanical, and Dielectric Properties of Epoxy Resin by Chemical Modification with a Novel Amino-Terminated Liquid-Crystalline Copoly (Ester Amide) [J]. Reactive & Functional Polymers, 2012, 72(8): 542-548.
- [10] Roenner N, Hutheising K, Fergusson A, et al. Simultaneous Improvements in Flammability and Mechanical Toughening of Epoxy Resins through Nano-Silica Addition[J]. Fire Safety Journal, 2017, 91: 200-207.
- [11] Lin J, Wu X, Zheng C, et al. Synthesis and Properties of Epoxy-Polyurethane/Silica Nanocomposites by a Novel Sol Method and In-Situ Solution Polymerization Route[J]. Applied Surface Science, 2014, 303(5): 67-75.
- [12] Du N U L, Hadano S, Bakar A A, et al. Preparation of Poly(Methyl Methacrylate) and Polystyrene-Composite-Filled Porous Epoxy Microparticles Via In-Situ Suspension Polymerization[J]. Polymer Testing, 2011, 30(8): 841-847.
- [13] Misasi J M, Jin Q, Knauer K M, et al. Hybrid POSS-Hyperbranched Polymer Additives for Simultaneous Reinforcement and Toughness Improvements in Epoxy Networks[J]. Polymer, 2017, 117: 54-63.
- [14] Adrian Tomuta, Francesc Ferrando, àngels Serra, et al. New Aromatic-Aliphatic Hyperbranched Polyesters with Vinylic End Groups of Different Length as Modifiers of Epoxy/Anhydride Thermosets[J]. Reactive and Functional Polymers, 2012, 72(9): 556-563.
- [15] Foix D, Serra A, Amparore L, et al. Impact Resistance Enhancement by Adding Epoxy Ended Hyperbranched Polyester to DGEBA Photocured Thermosets[J]. Polymer, 2012, 53(15): 3 084-3 088.
- [16] Zhang J, Hu C P. Synthesis, Characterization and Mechanical Properties of Polyester-Based Aliphatic Polyurethane Elastomers Containing Hyperbranched Polyester Segments[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(11): 3 708-3 714.