

路用水性聚氨酯改性环氧树脂的制备与工作性能

张长林^{1,3}, 张丹², 张勇强^{1,3}, 李彪³, 陈谦², 王朝辉²

(1. 河南省交通运输厅公路管理局, 河南 郑州 450000; 2. 长安大学 公路学院, 陕西 西安 710064;

3. 河南官渡黄河大桥开发有限公司, 河南 郑州 451450)

摘要:为进一步明确不同类型聚氨酯预聚体对水性环氧树脂相关性能的改善效果,优选 NCO—含量分别为 2.0%、4.0% 和 5.0% 的丙烷型端羟基聚醚型聚氨酯(TDI—PPG)对 E—51 和 E—44 型环氧树脂进行复合改性,制备水性聚氨酯改性环氧树脂,系统研究了两种水性聚氨酯改性环氧树脂的工作性能,为水性聚氨酯改性环氧树脂在道路领域的推广应用奠定基础。结果表明:根据水性聚氨酯改性环氧树脂的强度形成时间,建议采用 15 d 强度和伸长率对其性能进行评价;NCO—含量越高,水性聚氨酯改性环氧树脂的工作性能越好;聚氨酯掺量过高,拉伸强度、弯曲强度、拉拔强度均会下降,建议聚氨酯掺量不超过 20%。

关键词:道路材料;水性环氧树脂;端羟基聚醚型聚氨酯;NCO—含量;工作性能

1 前言

环氧树脂作为一类热固性树脂,制备工艺成熟,且具有机械强度高、胶黏性好以及电绝缘性等优点,长期以来被广泛应用于化工涂料、土木建筑等领域^[1-2]。经过多年的研究和开发,水性环氧树脂已经在附着力、硬度和抗腐蚀性等多个方面都具有了与溶剂型环氧树脂相当的性能^[3-4],并且水性环氧树脂具有低 VOC—和使用便捷的特点^[5-7],然而水性环氧树脂与环氧树脂相同,存在脆性大、韧性低、耐冲击性差等缺点,又限制了它的广泛应用^[18]。因此,对水性环氧树脂进行增韧改性和提高其耐老化性能成为一个重要而紧迫的课题。很多增韧改性方法提高了水性环氧树脂的韧性,但是显著降低了其强度、模量和耐热性能。这也成为水性环氧树脂增韧改性研究中最突出的问题^[9]。

聚氨酯(PU)具有高弹性的特点,且与水性环氧树脂具有较好相溶性,用聚氨酯改性水性环氧树脂后,得到的改性材料兼具水性环氧树脂的耐热性能、力学性能和聚氨酯的柔韧性^[10]。但是目前中国对于水性环氧树脂改性聚氨酯的研究较多,而对于水性聚氨酯改性环氧树脂的研究较少,仅有的一点研究也是针对聚氨酯改性环氧树脂。谢海安等通过聚氨酯改性环氧树

脂的研究,发现聚氨酯橡胶弹性体对环氧树脂韧性的提高具有较大的贡献^[11];张云平等利用聚氨酯改性了环氧树脂上胶剂乳液,结果表明:改性后的材料层间黏结强度是改性前的 1.2 倍^[12];张萌等研究了聚氨酯对环氧树脂的增韧性能,结果表明改性前环氧树脂为脆性断裂,聚氨酯改性后的环氧树脂断裂时裂纹明显增多,为韧性断裂^[13]。综上,添加聚氨酯对环氧树脂进行改性后,环氧树脂的使用性能确实有了很大程度的提升,然而,环氧树脂在制造与施工过程中会有大量挥发性有机物 VOC—外泄,对环境造成严重污染^[14],世界各国都在制定政策,规定和限制 VOC—的排放^[15],而水性环氧树脂最大的特点就是 VOC—含量低,符合国家可持续发展战略^[16]。

基于此,优选 NCO—含量分别为 2.0%、4.0% 和 5.0% 的丙烷型端羟基聚醚型聚氨酯(TDI—PPG)对 E—51 和 E—44 型环氧树脂进行复合改性,制备不同 NCO—含量的水性聚氨酯改性环氧树脂,系统研究聚氨酯对环氧树脂力学性能及黏结性能的优化效果。

2 试验材料与方法

2.1 试验材料

水性聚氨酯改性环氧树脂制备选用 E—51、E—

收稿日期:2021—04—02(修改稿)

基金项目:河南省交通运输科技项目(编号:2018J8);山东省交通运输厅科技计划项目(编号:2018B50);天津市交通运输科技发展计划项目(编号:2017A—12)

作者简介:张长林,男,教授级高工, E-mail:465369621@qq.com

44 两种环氧树脂,固化剂选用改性脂肪胺(ZF),改性剂选用 NCO—含量分别为 2.0%、4.0%和 5.0%的环氧丙烷型端羟基聚醚型聚氨酯(TDI—PPG)。此外,水性聚氨酯改性环氧树脂制备过程中还需加入一定量的消泡流平剂减少气泡。原材料具体技术指标见表 1~3。

表 1 环氧树脂主要技术指标

环氧 树脂	外观	含量/[mol·(100 g) ⁻¹]			挥发 分/%
		环氧值	有机氯	无机氯	
E-51	淡黄色黏厚 透明液体	0.48~0.54	≤0.02	≤0.001	≤2
E-44	透明液体	0.41~0.57	≤0.02	≤0.001	≤2

表 2 聚氨酯主要技术指标

TDI—PPG 聚氨酯/%	NCO— 含量/%	黏度 (80℃)/ (mPa·s)	密度 (25℃)/ (g·mL ⁻¹)	硬度/ (邵氏 A)
20	2.0±0.2	700~900	1.06	60±3
25	4.0±0.2	500~700	1.10	80±3
50	5.0±0.2	400~600	1.10	90±3

表 3 固化剂主要技术指标

离子类型	固含量/ %	相对密度	黏度 25℃/ (Pa·s)	pH 值
非离子	50±2	1.05~1.10	≤10	11~13

2.2 制备方法

采用固化剂乳化法制备水性聚氨酯改性环氧树脂,所制备的水性聚氨酯改性环氧树脂乳液含量为 50%。具体步骤如下:将一定量环氧树脂和适量消泡剂加入烧杯中,将其置于油浴锅中恒温至 75℃,采用搅拌器将消泡剂与环氧树脂混合均匀;按照一定比例慢速加入聚氨酯预聚体,反应温度控制为(75±2)℃,反应 2 h 得聚氨酯改性环氧树脂;将聚氨酯改性环氧树脂、水、固化剂、烧杯、玻璃棒和模具等恒温至 40℃,然后,向烧杯中先后加入一定质量固化剂、聚氨酯改性环氧树脂以及消泡流平剂,低速搅拌混合均匀(200~300 r/min,约 30 s);向烧杯中继续加入一定量的水(调整水性聚氨酯改性环氧树脂乳液固含量为 50%),高速搅拌均匀,然后采用玻璃棒手动慢速搅拌 30 s,即制得水性聚氨酯改性环氧树脂。

2.3 试验方法

参考现有环氧树脂相关规范,树脂类黏结材料强度、柔韧性和抗变形能力的主要评价指标为拉伸强度、弯曲强度、断裂伸长率和弯曲变形。拉伸强度与弯曲强度可表征水性环氧树脂的强度,断裂伸长率与弯曲变形等可体现聚氨酯的增韧效果和抗变形能力。因此,采用拉伸、弯曲试验评价水性聚氨酯改性环氧树脂的性能优化效果,采用拉拔试验评价水性聚氨酯改性环氧树脂的黏结性能。

根据 GB/T 2567—2008《树脂浇注体性能试验方法》,对水性聚氨酯改性环氧树脂的拉伸性能及弯曲性能进行测试。首先制备水性聚氨酯改性环氧树脂拉伸试件(哑铃形)和弯曲试件(80 mm×15 mm×4 mm),40℃养生约 2 h 后,将试件取出,常温养生固定一定时间后,进行试件棱角打磨,并采用万能材料测试机测试水性聚氨酯改性环氧树脂固化物常温养生 3 d(初期强度)、7 d(相关研究表明环氧树脂 7 d 后固化基本完成,各项性能基本保持稳定)和 15 d 的拉伸性能和弯曲性能,测试速度均为 10 mm/min。确定不同类型聚氨酯各掺量下对环氧树脂性能优化效果的同时,研究其固化及拉伸强度、弯曲强度变化规律。

根据 JT/T 535—2015《路桥用水性沥青基防水涂料》,采用拉拔强度指标评价不同水性聚氨酯改性环氧树脂的黏结性能。制备强度等级 C30 以上的水泥混凝土试件,厚度为(50±5) mm,长宽均为 300 mm,养护达到强度后备用,试件表面应清洁、干燥、无浮浆,采用小型喷砂机或钢丝刷处理使表面达到一定的粗糙度,然后在试件上按照 1 kg/m² 的洒布量进行树脂乳液洒布,洒布后常温养生 3 d,然后采用拉拔试验仪测试拉拔强度。

3 水性聚氨酯改性环氧树脂拉伸性能

采用拉伸试验分别测试 NCO—含量为 2.0%、4.0%和 5.0%的 TDI—PPG 聚氨酯 A、B 和 C 制备的水性聚氨酯改性环氧树脂固化物的拉伸强度和伸长率,测试结果如图 1、2 所示。

由图 1、2 可知:

(1) 随着固化时间的增长,各类水性聚氨酯改性环氧树脂固化物拉伸强度呈增长趋势,断裂伸长率总体呈减少趋势,3 d 和 7 d 的拉伸强度和断裂伸长率差别较大,拉伸强度增长 2~6 MPa,断裂伸长率增长 4%~8%,7 d 和 15 d 的拉伸强度和断裂伸长率仅存

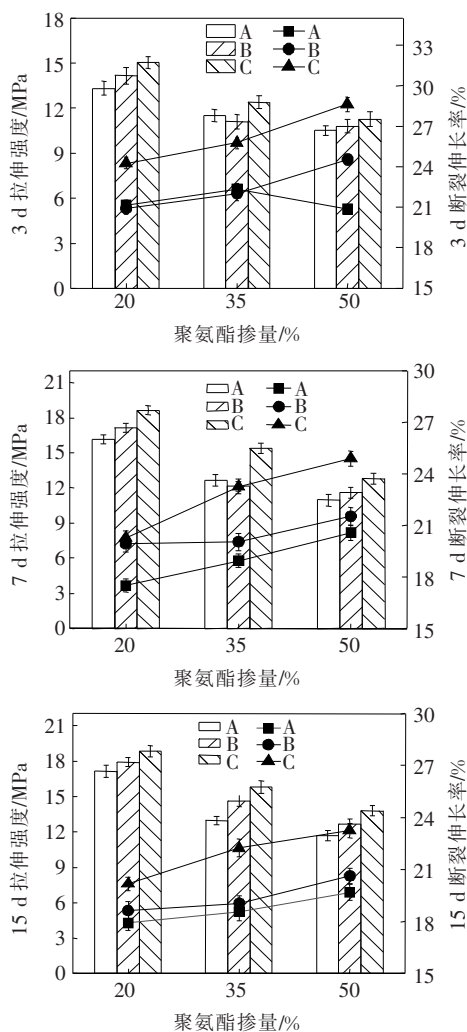


图 1 不同 NCO—含量下 E—51 固化物拉伸性能(A:NCO—含量 2.0%,B:NCO—含量 4.0%,C:NCO—含量 5.0%,下同)

在较小差异,表明 7 d 后水性聚氨酯改性环氧树脂固化物的强度基本形成。

(2) 各固化时间和聚氨酯掺量下,随着所参加聚氨酯内 NCO—含量的增加,水性聚氨酯改性环氧树脂固化物的拉伸强度和断裂伸长率总体呈增长趋势,NCO—含量为 4.0% 的聚氨酯 B 改性的固化物与 NCO—含量为 2.0% 的聚氨酯 A 改性的相比,以及 NCO—含量为 5.0% 的聚氨酯 C 改性后的固化物与 NCO—含量为 4.0% 的聚氨酯 B 改性的相比,拉伸强度增长 0.5~3 MPa,断裂伸长率增长 2%~6%,NCO—含量越高的聚氨酯与环氧树脂形成的网状结构越多,固化物的强度和伸长率均提高。

(3) 在各 NCO—含量下,随聚氨酯掺量的增加,各类水性聚氨酯改性环氧树脂固化物的拉伸强度均减少,断裂伸长率总体呈增长趋势,与未参加聚氨酯制备的 E—51 水性环氧树脂固化物 15 d 拉伸强度 28.03

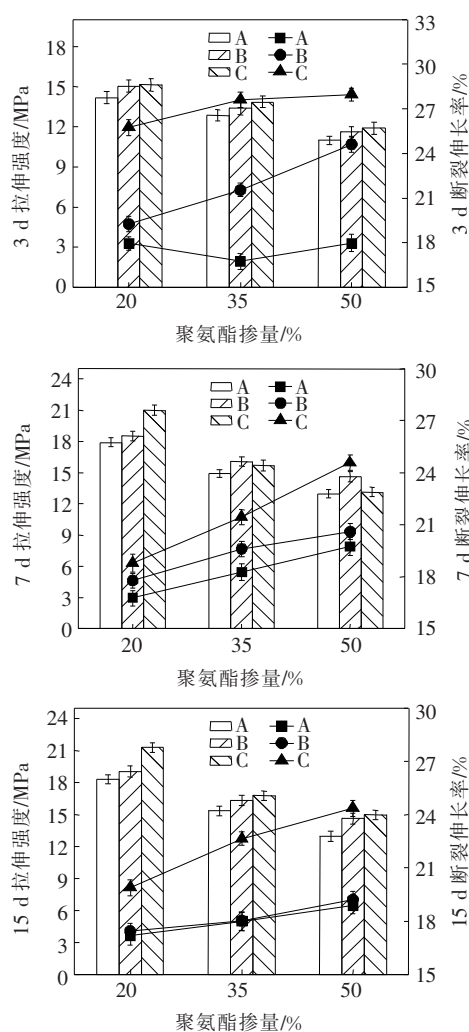


图 2 不同 NCO—含量下 E—44 固化物拉伸性能

MPa 和断裂伸长率 12.35% 相比,掺加 20% 的聚氨酯 C 制备的水性聚氨酯改性环氧树脂固化物 15 d 拉伸强度减少 33.9%,断裂伸长率增长 61.9%,随着聚氨酯掺量的增长,强度逐渐降低,断裂伸长率增长缓慢;与未参加聚氨酯制备的 E—44 水性环氧树脂固化物 15 d 拉伸强度 28.96 MPa 和断裂伸长率 6.93% 相比,掺加 20% 的聚氨酯 C 制备的水性聚氨酯改性环氧树脂固化物 15 d 拉伸强度减少 26.5%,断裂伸长率增长 187.4%;掺加聚氨酯对 E—44 水性环氧固化物的拉伸性能改善效果明显优于 E—51,同样,随着聚氨酯掺量的增加,水性聚氨酯改性环氧树脂固化物强度逐渐降低,断裂伸长率增长缓慢。

4 水性聚氨酯改性环氧树脂弯曲性能

采用弯曲试验分别测试 NCO—含量为 2.0%、

4.0%和5.0%的TDI-PPG聚氨酯A、B和C制备的水性聚氨酯改性环氧树脂固化物的弯曲模量、弯曲强度以及弯曲变形,测试结果如图3~6所示。

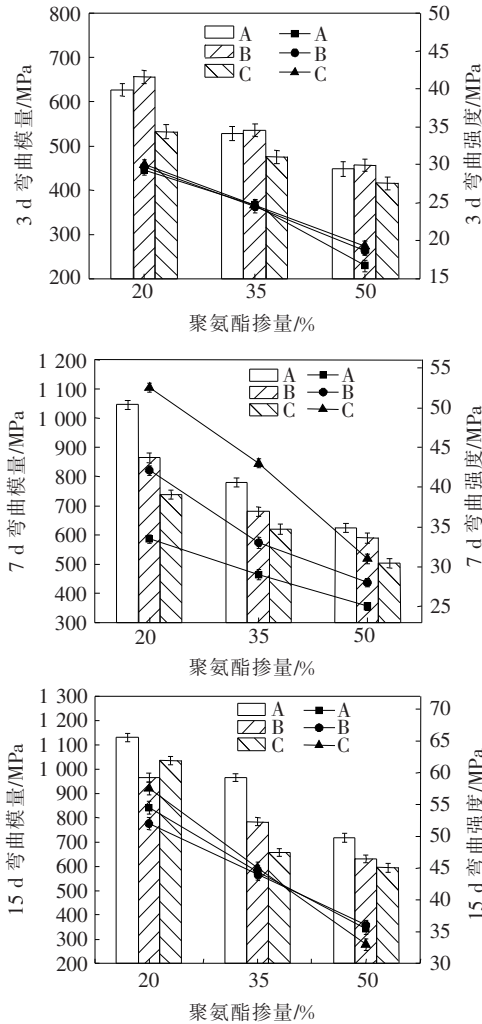


图 3 不同 NCO—含量下 E—51 固化物弯曲性能

由图 3、6 可知：

(1) 随着固化时间的增长,各类水性聚氨酯改性环氧树脂固化物弯曲强度和弯曲模量呈增长趋势,3~7 d 固化速率较快,弯曲强度和弯曲模量差别较大,弯曲强度增长 80%~120%,弯曲模量增长 30%~75%,7 d 后水性聚氨酯改性环氧树脂固化速率减低,7~15 d 的弯曲强度和弯曲模量仅存在微小增长。

(2) 各固化时间和聚氨酯掺量下,随着聚氨酯 NCO—含量的增加,水性聚氨酯改性环氧树脂固化物的弯曲强度总体呈增长趋势、弯曲模量总体呈减小趋势,50%聚氨酯 C 改性 E—51 后的固化物以及 35%、50%聚氨酯 C 改性 E—44 后的固化物后期弯曲强度略低于对应聚氨酯 B 改性的固化物,因为随着聚氨酯掺量的增加,固化物表现出聚氨酯本身的性能,使其强

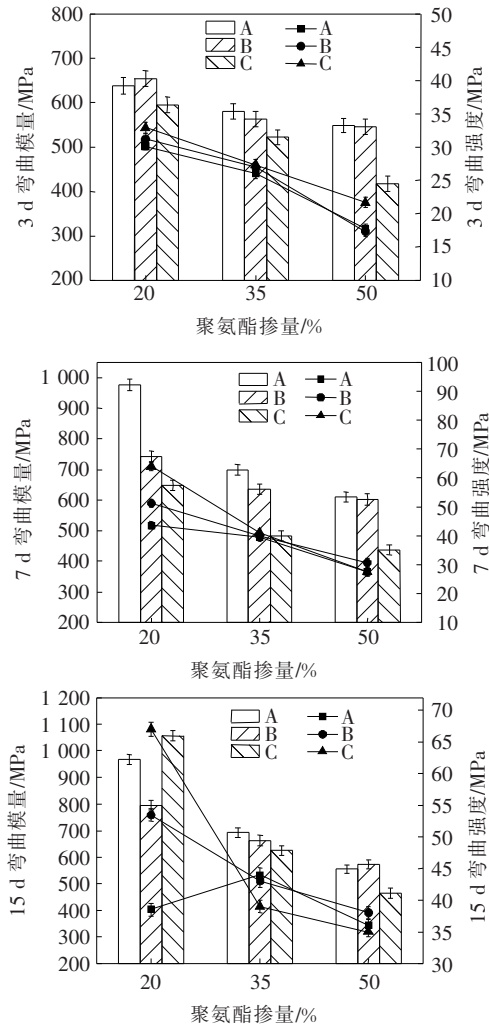


图 4 不同 NCO—含量下 E—44 固化物弯曲性能

度减小;聚氨酯掺量为 20%的情况下,聚氨酯 B 改性后的固化物与聚氨酯 A 改性后的固化物相比,E—51 和 E—44 的 15 d 弯曲强度分别提高 4.8%和 39%,弯曲模量分别降低 14.5%和 17.8%,以及聚氨酯 C 改性后的固化物与聚氨酯 B 改性后的固化物相比,E—51 和 E—44 的 15 d 弯曲强度分别提高 10.6%和 25.2%,弯曲模量分别提高 7.3%和 32.8%。

(3) 随着聚氨酯掺量的增加,除聚氨酯 A 改性 E—44 的固化物外,各类水性聚氨酯改性环氧树脂固化物的弯曲模量均呈减少趋势,与未参加聚氨酯制备的 E—51 水性环氧树脂固化物 15 d 弯曲强度 84.5 MPa 和弯曲模量 1 726 MPa 相比,掺加 20%的聚氨酯 C 制备的 E—51 水性聚氨酯改性环氧树脂固化物 15 d 弯曲强度减少 32%,弯曲模量减少 39.9%,随着聚氨酯掺量的增长,强度降幅较大,弯曲模量逐渐减小;与未参加聚氨酯制备的 E—44 水性环氧树脂固化物 15 d 弯曲强度 55.5 MPa 和弯曲模量 2 253.3 MPa 相比,

掺加 20% 的聚氨酯 C 制备的 E-44 水性聚氨酯改性环氧树脂固化物 15 d 弯曲强度增加 20.7%, 弯曲模量

减少 53.1%, 弯曲强度和弯曲模量变化趋势同 E-51。

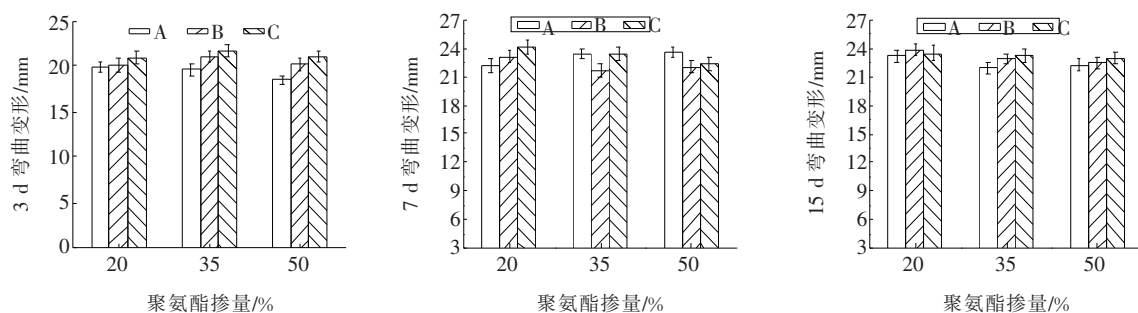


图 5 不同 NCO—含量下 E-51 固化物弯曲变形

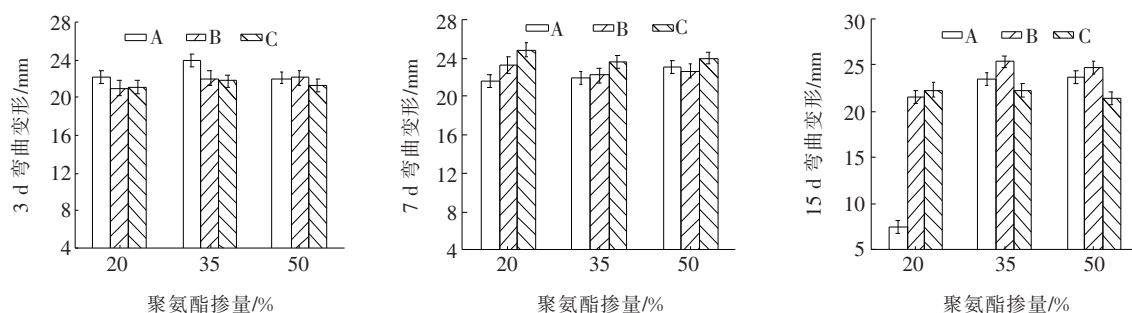


图 6 不同 NCO—含量下 E-44 固化物弯曲变形

由图 5、6 可知:聚氨酯 A 改性 E-44 后的固化物,聚氨酯掺量由 20% 增加到 35% 时,弯曲强度增加,试件由脆性断裂变为韧性变形。除由 E-44 和 20% 掺量的聚氨酯 A 制备的水性聚氨酯改性环氧树脂固化物弯曲试件 15 d 弯曲测试出现弯曲断裂外,其他各种水性聚氨酯改性环氧树脂固化物随着环氧树脂不断固化,强度逐渐形成的同时表现出良好的变形能力,试件弯曲 180° 不断裂且不会出现应力衰减,表现出良好的韧性。当聚氨酯掺量超过 20%,继续增加其掺量,各

类水性聚氨酯改性环氧树脂固化物弯曲强度及弯曲变形能力均降低,因此建议聚氨酯掺量不宜超过 20%。

5 水性聚氨酯改性环氧树脂黏结性能

分别测试 NCO—含量为 2.0%、4.0% 和 5.0% 的 TDI-PPG 聚氨酯 A、B 和 C 制备的水性聚氨酯改性环氧树脂固化物的拉拔强度,测试结果如图 7 所示。

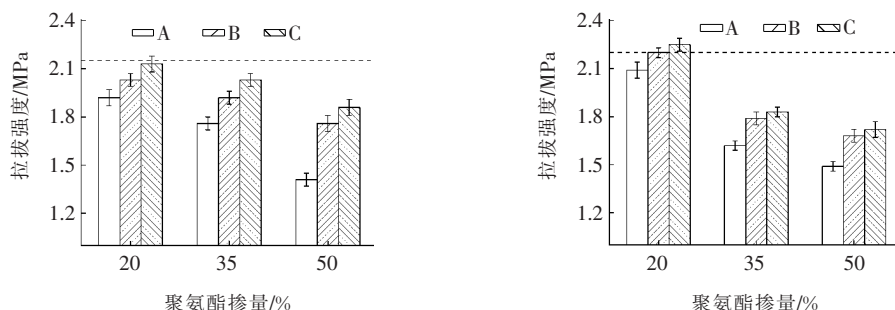


图 7 不同 NCO—含量水性聚氨酯改性环氧树脂固化物拉拔强度

由图 7 可知:同一 NCO—含量的聚氨酯制备的 E-51 和 E-44 型水性聚氨酯改性环氧树脂固化物,随着聚氨酯含量的增加,其拉拔强度均逐渐降低,掺加

聚氨酯改性 E-51 后制备的水性聚氨酯改性环氧树脂固化物的拉拔强度均低于未改性的 E-51 水性环氧固化物的拉拔强度,掺加聚氨酯改性 E-44 后制备

的水性聚氨酯改性环氧树脂固化物的拉拔强度除 C 掺量为 20% 的强度外,均低于未改性的强度。高聚氨酯掺量下,增加聚氨酯含量,水性聚氨酯改性环氧树脂固化物拉拔强度降低,因此建议聚氨酯掺量不宜超过 20%。

同一聚氨酯掺量制备的 E-51 和 E-44 型水性聚氨酯改性环氧树脂固化物,随着 NCO-含量的增加,拉拔强度逐渐增加;同一聚氨酯掺量下,E-44 型水性聚氨酯改性环氧树脂固化物的拉拔强度比 E-51 型的拉拔强度高 0.1~0.3 MPa。NCO-含量为 5.0% 时制备的水性聚氨酯改性环氧树脂固化物的拉拔强度比 NCO-含量为 2.0% 的提高 0.3~0.5 MPa,因为将聚氨酯用于环氧树脂性能优化,聚氨酯与环氧树脂能够形成良好的互穿网络结构,NCO-含量越高,与环氧树脂接枝率更高,交联程度越大,黏结性能更好。因此建议采用高 NCO-含量的聚氨酯对环氧树脂进行改性。

6 结语

水性聚氨酯改性环氧树脂强度 7 d 后基本形成,但 7~15 d 的弯曲强度和弯曲模量仍存在微小增长,建议采用 15 d 强度和伸长率对其性能进行评价。高 NCO-含量的聚氨酯制得的水性聚氨酯改性环氧树脂具有更高的拉伸强度、断裂伸长率,弯曲性能,表现出良好的抗变形能力和黏结性能。因此,建议采用高 NCO-含量的聚氨酯对环氧树脂进行改性。聚氨酯掺量不宜过高,当聚氨酯掺量超过 20% 后,水性聚氨酯改性环氧树脂强度逐渐降低、断裂伸长率增长缓慢、弯曲强度和拉拔强度也持续降低,建议聚氨酯掺量不宜超过 20%。

参考文献:

[1] 王玉龙,侯立杰,刘志勇,等.水性聚氨酯改性环氧树脂乳液的涂膜性能研究[J].材料导报,2019,33(14):2456-2460.
[2] 申力涛.环氧树脂橡胶铺装材料路用性能研究[J].中外

公路,2017,37(5):257-259.

- [3] 王晓宇,梁兵.常温固化水性环氧树脂道路修补涂料性能研究[J].热固性树脂,2018,33(4):40-45.
[4] 陈杨杰,张雄飞.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[J].中外公路,2019,39(4):229-233.
[5] 邓玉训,谢群.水性环氧乳化沥青碎石封层性能研究[J].中外公路,2019,39(3):260-264.
[6] 张勇.水性环氧乳化沥青混合料路用性能研究[J].中外公路,2017,37(5):289-293.
[7] 李秀君,惠致富,严慧忠,等.水性环氧树脂改性乳化沥青黏结性能试验分析[J].建筑材料学报,2019,22(1):160-166.
[8] 古缘,郭延昆,王晓亮.聚氨酯改性环氧树脂复合材料的制备及其耐磨性能[J].材料保护,2018,51(6):118-119.
[9] Yang G L, Wang C H, Fu H, et al. Waterborne Epoxy Resin-Polyurethane-Emulsified Asphalt: Preparation and Properties[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2019, 31(11).
[10] 王渤,温勇,马蕾,等.聚氨酯预聚体合成时间对 PU-EP 灌缝材料性能的影响[J].聚氨酯工业,2018,33(5):44-46.
[11] 谢海安,王伟.聚氨酯改性环氧树脂的研究[J].应用化工,2007(8):779-781.
[12] 张云平.聚氨酯改性环氧树脂上胶剂的制备及表征[D].北京化工大学硕士学位论文,2017.
[13] 张萌,葛雪松,吴琳,等.聚氨酯对环氧树脂增韧性能研究[J].应用化工,2018,47(9):1850-1853.
[14] ATHAWALE V D, NIMBALKAR R V. Waterborne Coatings Based on Renewable Oil Resources: An Overview[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2011, 88(2):159-185.
[15] Wang C H, Xiao X D, Lu Y F, et al. Utilization and Properties of Modified Epoxy Resin for Colorful Anti-Slip Pavements[J]. Construction and Building Materials, 2019, 227:116-180.
[16] 吴杨敏,周升国,卢光明,等.环氧树脂水性化制备技术及防腐性能研究进展[J].表面技术,2017,46(11):135-142.