

文章编号:1671-6833(2021)06-0080-05

单组份聚氨酯固化规律及黏结特性研究

钟 科^{1,2,3}, 王 雪¹, 张 勳^{2,3}, 孙明志^{2,3}, 孙晟凯¹, 龚 演^{2,3}

(1.重庆交通大学 土木工程学院,重庆 400041; 2.交通运输部公路科学研究院,北京 100088; 3.道路结构与材料交通运输行业重点实验室,北京 100088)

摘 要:单组份聚氨酯是一种反应型胶黏剂,其力学性能优于常规沥青结合料,但聚氨酯的反应过程易受到温度、空气、水等环境因素的影响。在聚氨酯混合料的摊铺、碾压施工过程中,需结合现场温、湿度工况,严格把控各工序施工时间节点。为了普及单组份聚氨酯在道路方面的应用,对单组份聚氨酯的固化规律及黏结特性进行了研究,分别通过傅里叶红外光谱、拉拔试验、剪切试验研究了 2 种单组份的固化规律和黏结特性。试验结果表明:在自然固化条件下,PU-I 和 PU-II 的异氰酸酯指数逐渐下降,而脲基指数则逐渐增长;固化 4 d 后,聚氨酯的异氰酸酯含量和脲基含量变化较小,且 4~7 d 的 PU-I 的异氰酸酯指数和脲基指数的变异系数分别为 10%、2%,PU-II 的异氰酸酯指数和脲基指数的变异系数均为 2%,属于小变异,表明该材料已基本达到完全固化状态。聚氨酯黏结体系的拉拔强度和剪切强度随着固化时间的增加呈增大的趋势,且石料-聚氨酯-石料黏结体系界面间的拉拔、剪切强度均优于石料-聚氨酯-橡胶、橡胶-聚氨酯-橡胶黏结体系,橡胶-聚氨酯-橡胶黏结体系界面的拉拔强度最差,石料-聚氨酯-橡胶黏结体系的剪切强度最差。

关键词:单组份聚氨酯; 固化规律; 黏结特性; 异氰酸酯指数; 脲基指数

中图分类号: U414 **文献标志码:** A **doi:**10. 13705/j.issn.1671-6833. 2021.04. 027

0 引言

单组份聚氨酯 (single-component polyurethane, PU) 是一种分子链中含有氨基基 (—NHCOO—) 的胶黏剂,能常温固化,完全固化后是一种特殊的弹性体,具有良好的力学性能和化学稳定性^[1],可代替传统沥青结合料作为路面混合料的胶黏剂^[2]。由于聚氨酯完全固化后弹性好,应用到路面中可使路面的弹性更好,使汽车行驶更加舒适,起到减震的效果;聚氨酯各种力学性能优异,路面混合料可以采用更高孔隙率,孔隙率提高可以吸收汽车行驶过程中的噪音,起到降噪的效果。

单组分聚氨酯是一种反应型胶黏剂,其与集料的黏结特性随固化时间的增加逐渐变大^[3],现有成果主要针对双组份聚氨酯的化学反应过程及影响因素,Olejnik 等^[4]采用非等温差扫描量热法 (DSC) 研究了一种快速固化的复合型聚氨酯体系,根据自催化 Sestak-Bergren 方程对数据进行拟

合,得到活化能和反应级数,成功地确定了 3 个主要反应,即聚加成反应、异氰酸酯解嵌反应和异戊酸酯基团的形成。Reegen 等^[5]研究了 30 ℃ 下,芳香族异氰酸酯与多元醇的反应动力学,发现直到 40%~50% 的异氰酸酯基团消失之前,速率常数 *K* 都是恒定不变的。Smith^[6]对双组份聚氨酯的反应物和催化剂进行了大量研究,发现氨基甲酸酯反应的关键点为催化剂种类、醇中羟基的数量以及催化剂、醇和异氰酸酯相互作用对反应络合物几何结构的影响。

单组份聚氨酯的固化反应与双组份聚氨酯不同,更易受到湿度、温度等多种环境因素影响^[7]。其反应后生成的物质使材料本身的黏结能力增强,而黏结特性是影响道路质量和使用效果的重要因素^[8]。目前,对聚氨酯黏结特性的研究较少,聚氨酯多作为改性剂或者结合料的一部分被应用到道路中。因此,本文采用傅里叶红外光谱试验 (FTIR)、拉拔试验和剪切试验对自然条件固化下的 2 种单组份聚氨酯反应敏感性官能团含量

收稿日期:2021-01-07;修订日期:2021-04-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目 (51908261)

作者简介:钟科 (1982—),男,江西景德镇人,重庆交通大学研究员,博士,主要从事路面新型材料研究,E-mail:k. zhong@rioh.cn。

变化及拉拔、剪切强度进行了研究。

1 原材料

常用的单组份聚氨酯分为脂肪族和芳香族 2 大类,脂肪族二异氰酸酯具有很好的光稳定性,在经历慢速光氧化后不易变色;相比于脂肪族二异氰酸酯单体,芳香族二异氰酸酯单体由于苯环的共振稳定作用,具有更高的化学活性。目前,工业化生产中数量消耗最大的二异氰酸酯单体主要是 2,4-TDI 和 4,4'-MDI,被广泛应用于道路工程等领域^[9-10]。本文以 TDI 和 MDI(分别代表芳香族和脂肪族二异氰酸酯,记为 PU-I、PU-II)为研究对象,研究单组份聚氨酯的固化规律和石料/橡胶-聚氨酯-石料/橡胶体系的界面强度。

石料采用玄武岩,因为玄武岩的表面粗糙程度高,对单组份聚氨酯的吸附能力强,混合料破坏时的抗剪切强度大。橡胶主要为废旧轮胎橡胶和杂品橡胶 2 大类,本文选用废旧轮胎橡胶。具体技术参数如表 1 所示。

| 表 1 原材料技术指标 | | | |
|--|----------------------------|------|------|
| Table 1 Technical index of raw materials | | | |
| 原材料 | 技术指标 | 实测值 | 规定值 |
| 石料 | 压碎值/% | 24 | <26 |
| | 磨耗值/% | 25 | <28 |
| | 软石含量/% | 1.7 | <3 |
| | 吸水率/% | 1.4 | <2.0 |
| | 坚固性/% | 11 | <12 |
| | 针片状颗粒质量分数/% | 10 | <15 |
| | 粒径(>9.5 mm)/% | 8 | <12 |
| | 粒径(<9.5 mm)/% | 11 | <18 |
| | 相对密度/(g·cm ⁻³) | 1.25 | <1.3 |
| 橡胶 | 邵尔硬度/% | 71 | >55 |
| | 弹性模量/MPa | 11.4 | >9.5 |

2 试验部分

本文采用傅里叶红外光谱试验研究单组份聚氨酯的固化规律,通过检测关键官能团含量变化跟踪整个反应过程,研究聚氨酯材料的固化规律;为了模拟路面长期服役过程中,路面受到车辆荷载作用后结合料与集料间的黏结状态好坏,采用拉拔、剪切试验研究聚氨酯与集料黏附体系的黏结力。

2.1 固化工况

傅里叶红外光谱试验试件和拉拔、剪切试验试件都是在自然条件下进行固化,每天的最高、最低温湿度数据如图 1 所示,周平均温度为 16.2℃;周

平均湿度为 40.9%。

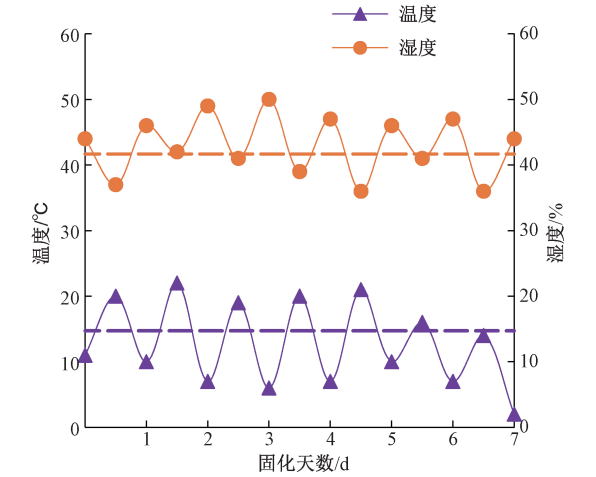
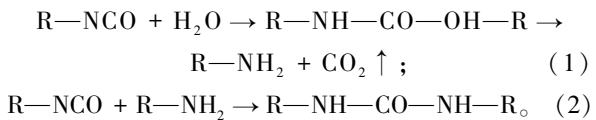


图 1 自然固化条件下温度和湿度
Figure 1 Temperature and humidity in natural curing conditions

2.2 基于傅里叶红外光谱法的官能团变化测试

单组份聚氨酯是异氰酸酯(—NCO)与空气中水分(H₂O)反应的产物。具体来说,异氰酸酯首先与空气中的水分反应生成氨基甲酸酯(—NH—CO—OH),氨基甲酸酯易分解为氨基(—NH₂)和二氧化碳(CO₂)^[11-12];所生成的氨基甲酸酯可继续与异氰酸酯反应生成脲基(—NH—CO—NH—),如式(1)、(2)所示:



为了研究聚氨酯材料的固化规律,可以通过测试不同固化过程中异氰酸酯和脲基的含量,并以官能团含量变化来表征。本文采用 FTIR 对单组份聚氨酯材料 7 d 的吸光度进行测定,并与其初始状态(0 d)的红外光谱图进行对比,如图 2 所示。本文采用峰面积比法来研究官能团含量变化。

由图 2 和式(1)、(2)对比分析可以得出,2 265 cm⁻¹处的异氰酸酯伸缩振动峰发生了明显变化,并且吸光度变小。由式(2)看出有脲基的生成,并且 2 种单组份聚氨酯的红外光谱图中,1 642 cm⁻¹处有新物质产生。因为 1 599 cm⁻¹处的苯环不参与反应,所以采用其作为参考基团^[13-14]。采用峰面积比法计算,即异氰酸酯指数为异氰酸酯(2 265 cm⁻¹)和苯环(1 599 cm⁻¹)的吸收峰面积之比,脲基指数为脲基(1 642 cm⁻¹)吸收峰面积与苯环(1 599 cm⁻¹)的吸收峰面积之比,分别表征异氰酸酯和脲基含量。

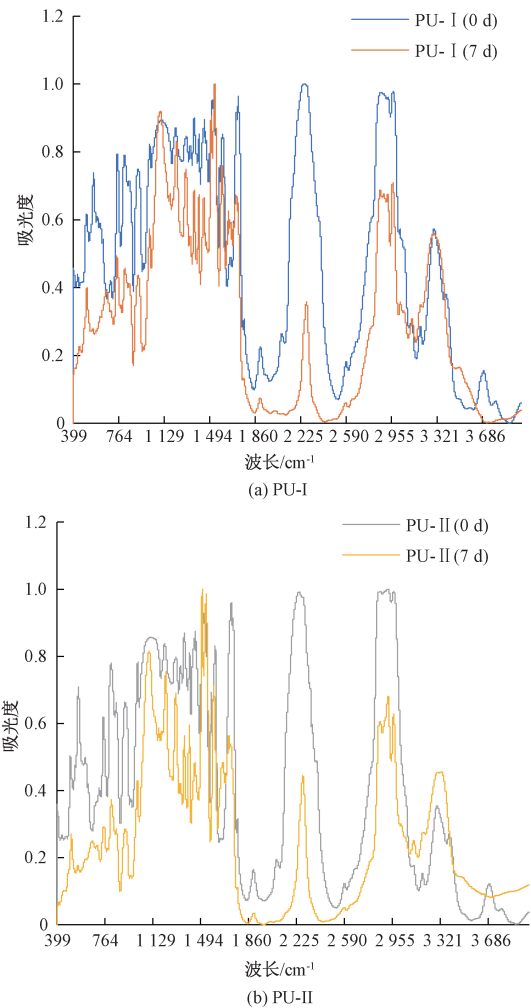


图2 2种聚氨酯0 d与7 d的红外光谱图对比
Figure 2 Comparison of infrared spectra between 0 d and 7 d of two kinds of polyurethane

2.3 石料/橡胶-聚氨酯-石料/橡胶黏结体系界面稳定性试验

为了模拟混合料中结合料与集料的黏结状态,制备 4 cm×4cm、10 cm×10 cm 的石料/橡胶-聚氨酯-石料/橡胶黏结体系^[15-16],黏结模型如图 3所示。

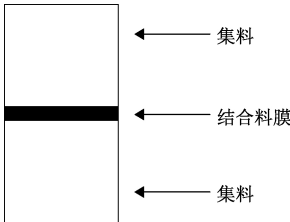


图3 集料与结合料黏结模型
Figure 3 Aggregate and binder adhesion model

2.3.1 拉拔试验

采用拉拔试验测定不同固化时间下黏结体系的拉拔强度,测试仪器为万能材料试验机,需要提前 24 h 将试件黏到方形拉头上,如图 4 所示(图 4

中是拉拔试件自然固化状态、加载过程及石料黏结体系拉断后截面),加载速率为 50 mm/min,拉拔强度为

σ = Fpull / Acontact (3)

式中:Fpull是拉力,kN;Acontact是接触面积,cm²。

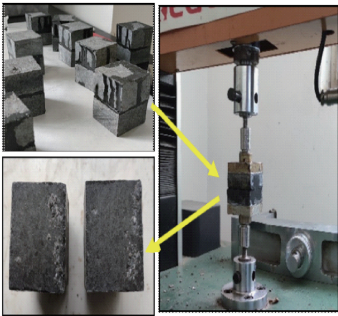


图4 不同单组份聚氨酯的拉拔试验图
Figure 4 Pull-off test diagram of different monocomponent polyurethane

2.3.2 剪切试验

剪切强度采用剪切试验测试,加载设备为万能试验机,使剪切试件在剪切作用下从界面相分离,剪切面上受到最大的力就是剪切应力^[17-18],试验过程如图 5 所示,加载速率为 10 mm/min,剪切强度为

τ = (√2 / 2) * (Fpass / Acontact) (4)

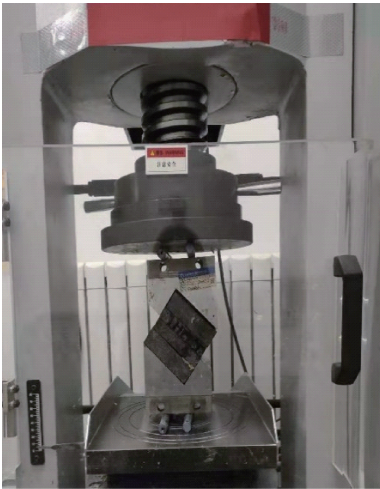


图5 不同单组份聚氨酯的剪切试验图
Figure 5 Shear test diagram of different monocomponent polyurethane

3 结果与分析

3.1 傅里叶红外光谱分析

图 6 是不同固化时间下,单组份聚氨酯的红外光谱分析结果。从图 6 可以看出,PU-I 和 PU-

II 的异氰酸酯指数随着固化时间的增加而减小,而脲基指数则相反。固化 4 d 后,PU-I 和 PU-II 的异氰酸酯指数和脲基指数均稳定,且 4 ~7 d 的 PU-I 的异氰酸酯指数和脲基指数的变异系数分别为 10%、2%,PU-II 的异氰酸酯指数和脲基指数的变异系数分别为 2%、2%,变异系数在 0~15% 之间,属于小变异,说明这 2 种单组份聚氨酯材料达到完全固化状态。

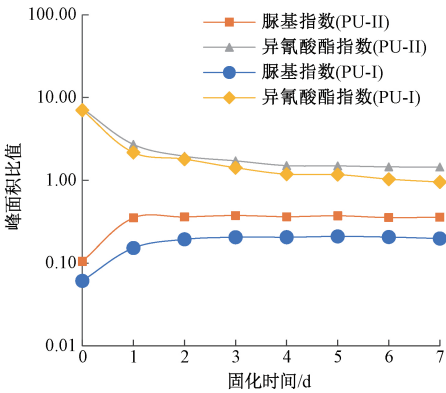


图 6 不同固化时间的单组份聚氨酯红外光谱分析结果
Figure 6 FTIR results of monocomponent polyurethane after different curing time

3.2 拉拔强度

图 7 是 PU-I、PU-II 聚氨酯材料 3 种黏结体系拉拔强度的对比,从图 7 中可以看出,拉拔强度

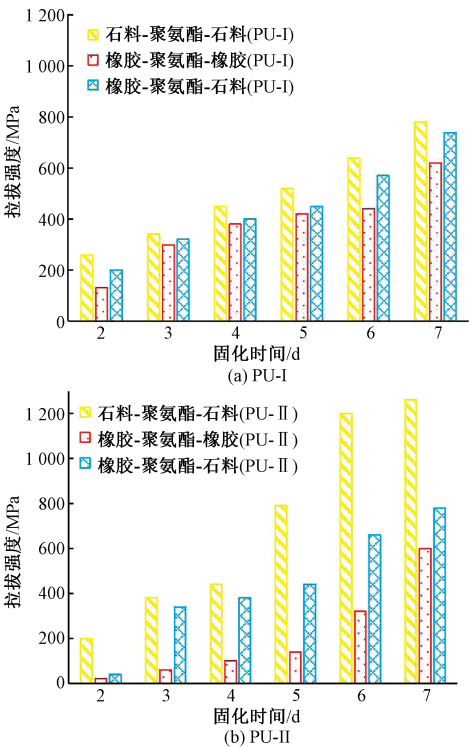


图 7 PU-I 和 PU-II 黏结料 3 种黏结体系拉拔强度的对比
Figure 7 Comparison of pull-off strength of three adhesion systems of PU-I and PU-II binder

随着固化时间增加有逐渐增长的趋势。通过对比 PU-I、PU-II 对石料和橡胶的黏结性能的优劣,发现 PU-I 对橡胶具有较好的黏结性能,PU-II 对石料具有较好的黏结性能;从 3 种聚氨酯黏结体系来看,石料-聚氨酯-石料界面间的拉拔强度最高,其次是橡胶-聚氨酯-石料界面,橡胶-聚氨酯-橡胶界面的拉拔强度最低,这可能是因为橡胶材料的表面平整光滑,且气密性较好,导致聚氨酯材料无法与空气接触,固化较慢。

3.3 剪切强度

图 8 是 PU-I、PU-II 聚氨酯材料 3 种黏结体系剪切强度的对比,由图 8 可知,剪切强度在 2~7 d 内逐渐增大。从对骨料的黏结性能来看,PU-II 对石料的黏结性能较好,2 种单组份聚氨酯材料对橡胶材料的黏接性能类似。通过对 3 种单组份聚氨酯黏结体系的对比得出,石料-聚氨酯-石料体系的剪切强度最高,而石料-聚氨酯-橡胶体系的剪切强度最低。橡胶-聚氨酯-橡胶界面之间的黏结强度高于石料-聚氨酯-橡胶界面,影响因素有很多:①石料和橡胶材料是 2 种不同的材料,2 种材料中间存在界面过渡区的问题;②不同于橡胶-聚氨酯-石料界面,橡胶-聚氨酯-橡胶界面有很

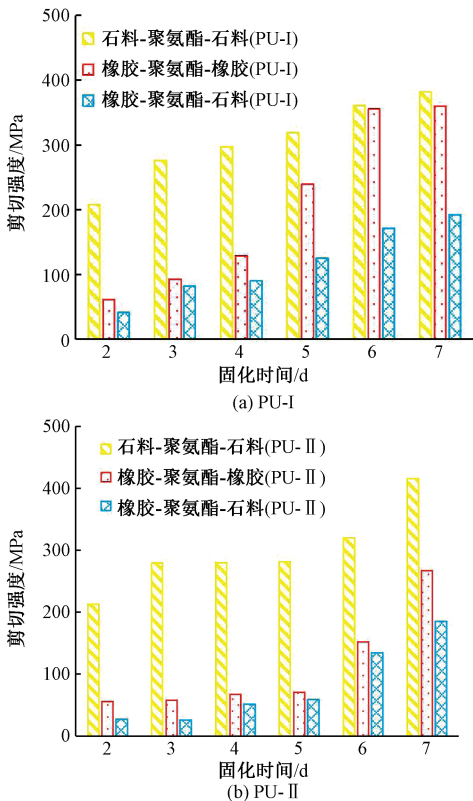


图 8 PU-I 和 PU-II 黏结料 3 种黏结体系剪切强度的对比
Figure 8 Comparison of shear strength of three adhesion systems of PU-I and PU-II binder

好的抵抗变形能力,能承受更大的剪切力作用。

4 结论

(1)固化 4 d 后,PU-I 和 PU-II 的异氰酸酯指数和脲基指数变化较小,且 4 ~7 d 的 PU-I 的异氰酸酯指数和脲基指数的变异系数分别为 10%、2%,PU-II 的异氰酸酯指数和脲基指数的变异系数分别为 2%、2%,变异系数在 0~15%属于小变异,说明这 2 种单组份聚氨酯材料在 4 d 左右达到完全固化状态。

(2)0~7 d 聚氨酯黏结体系的拉拔、剪切强度都逐渐增大(0~2 d 试件黏结力很小,无法通过这 2 种方法测得)。因为拉拔、剪切试件固化过程中,单组份聚氨酯与空气的接触面积变小,影响了其固化速率,所以固化 4 d 后,3 种聚氨酯黏结体系的拉拔、剪切强度随着固化时间增加而逐渐增大。

(3)在聚氨酯的 3 种黏结体系中,石料-聚氨酯-石料黏结体系的拉拔、剪切强度优于另外 2 种黏结体系;橡胶-聚氨酯-橡胶界面的拉拔强度最低,而石料-聚氨酯-橡胶黏结体系的剪切强度最低。说明聚氨酯混合料内部石料-聚氨酯-石料界面较为稳定,橡胶-聚氨酯-橡胶界面、橡胶-聚氨酯-石料界面更易发生强度破坏。

参考文献:

[1] CONG L,YANG F,GUO G H,et al.The use of polyurethane for asphalt pavement engineering applications; a state-of-the-art review[J].Construction and building materials,2019,225:1012-1025.

[2] 孙铭鑫.聚氨酯空隙弹性路面混合料的性能研究[D].南京:东南大学,2016.

[3] CHEN J,YIN X J,WANG H,et al.Evaluation of durability and functional performance of porous polyurethane mixture in porous pavement[J].Journal of cleaner production,2018,188:12-19.

[4] OLEJNIK A,GOSZ K,PISZCZYK L.Kinetics of cross-linking processes of fast-curing polyurethane system[J].Thermochimica acta,2020,683:178435.

[5] REEGEN S L, FRISCH K C. Catalytic effect of urethane groups on reaction of alcohols and isocyanates[J]. Journal of polymer science part A-1: polymer

chemistry,1966,4(9):2321-2322.

[6] SMITH H A.Effect of urethane groups on the reaction of alcohols with isocyanates [J]. Journal of polymer science part A-1: polymer chemistry, 1968, 6(5):1299-1306.

[7] HE Y,ZHANG X Y,ZHANG X F,et al.A recycling model of excess toluene diisocyanate isomers in the preparation of polyurethane prepolymer[J].Journal of applied polymer science,2013,127(3):2176-2183.

[8] 季节,索智,文博,等.水、温拌剂对沥青-集料界面粘附能力的影响[J].中国公路学报,2015,28(7):25-30.

[9] BASSE ASPLUND J O,BOWDEN T,MATHISEN T,et al.Variable hard segment length in poly (urethane urea) through excess of diisocyanate and vapor phase addition of water[J].Macromolecules,2006,39(13):4380-4385.

[10] 胡孝勇,陈薇,郭祀远.HDI 缩二脲聚氨酯固化剂合成与残余 HDI 的分离[J].涂料工业,2008,38(10):45-46,49.

[11] BAZMARA B,TAHERSIMA M,BEHRAVAN A.Influence of thermoplastic polyurethane and synthesized polyurethane additive in performance of asphalt pavements[J].Construction and building materials,2018,166:1-11.

[12] 赵永利,顾凡,黄晓明.基于 FTIR 的 SBS 改性沥青老化特性分析[J].建筑材料学报,2011,14(5):620-623.

[13] 张国宝,赵根锁.醚/酯共聚型聚氨酯弹性体的化学组成研究[J].郑州工业大学学报,1997,18(4):70-75.

[14] 张磊.煤沥青基中间相沥青的制备与性能研究[D].郑州:郑州大学,2018.

[15] 季节,马榕达,郑文华,等.TLA 和 DCLR 对沥青与集料黏附性的影响[J].重庆交通大学学报(自然科学版),2018,37(1):54-61.

[16] 袁峻,董文姣,钱武彬,等.基于超声波的沥青-集料粘附性试验方法研究[J].科学技术与工程,2013,13(5):1388-1391,1396.

[17] 豆莹莹,魏定邦,李晓民,等.沥青-集料界面黏附性衰减机理研究[J].建筑材料学报,2019,22(5):771-779.

[18] 侯航舰.沥青粘结界抗剪强度试验探析[J].郑州大学学报(工学版),2006,27(3):38-41,58.

(下转第 92 页)

control system with epidemic prevention value to quickly detect whether pedestrians at the entrance and exit of public places wear masks. The test results on the embedded device are as follows: the target detection algorithm SSD with MobileNet-V3 as the feature extraction network obtains 78% *MAP* and *FPS* is 12. Compared with the original SSD algorithm with VGG as the feature extraction network (*FPS* is 2), the detection speed is increased five times. Facts have proved that the system not only ensures the real-time performance, but also takes into account the detection accuracy, so achieves the balance of accuracy and speed.

Keywords: mask wear detection; access control system; object detection algorithm SSD; Jetson Nano; MobileNet-V3

(上接第 84 页)

Curing and Adhesive Characteristics of Monocomponent Polyurethane Binders

ZHONG Ke^{1,2,3}, WANG Xue¹, ZHANG Meng^{2,3}, SUN Mingzhi^{2,3}, SUN Shengkai¹, GONG Yan^{2,3}

(1.College of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400041, China; 2.Research Institute of Highway Ministry of Transport, Beijing 100088, China; 3.Key Laboratory of Transport Industry of Road Structure and Material, Beijing 100088, China)

Abstract: Monocomponent polyurethane is a reactive adhesive, and its mechanical properties are better than those of conventional asphalt binders, but the reaction process is easily affected by environmental factors such as temperature, air and water, etc. During the paving and rolling construction of polyurethane mixes, it is necessary to strictly control the construction time nodes of each process in combination with the site temperature and humidity working conditions. In order to popularize the application of single-component polyurethane in road, curing and adhesive characteristics of monocomponent polyurethane were studied in this paper. Curing and adhesion characteristics of two single-component polyurethane (PU) binders were studied from FTIR, pull-out and shear tests. With the increase of natural curing conditions, the results showed that the isocyanate index of PU-I and PU-II decreased, while the urea index had the opposite trend. Both the isocyanate index and urea index of PU were stable after 4 days natural curing, and the variation coefficients of isocyanate index and urea index of PU-I and PU-II were 10% and 2%, 2% and 2%, respectively in 4-7 days, which belong to small variations, indicating that PU had basically reached the fully cured state. With the increase of curing time, the pull-out strength and shear strength of polyurethane bonding system generally increased, and the pull-out and shear strength of stone-polyurethane-stone interface were better than those stone-polyurethane-rubber, rubber-polyurethane-rubber bonding system. The pull-out strength of rubber-polyurethane-rubber interface was the worst, and the shear strength of stone-polyurethane-rubber interface was the worst.

Keywords: monocomponent polyurethane; curing; adhesion characteristics; isocyanate index; urea index