

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.020

超高韧性聚氨酯复合材料性能影响因素

刘锦成^{1,2}, 徐传昶^{1,2}, 姜侃^{1,2}, 龙关旭^{1,2}, 王阳春^{1,2}, 李子豪^{1,2}

(1. 山东高速工程检测有限公司, 济南 250022; 2. 桥梁结构大数据与性能诊治提升重点实验室, 济南 250022)

摘要: 通过研究异氰酸酯指数(R 值)、外加剂掺量、以及养护龄期对超高韧性聚氨酯复合材料性能的影响, 优化材料制备技术, 得到超高韧性聚氨酯复合材料的最佳制备技术。结果表明: R 值决定着聚氨酯材料的软硬段比例, 对力学性能影响较大, 外加剂的掺入降低了材料的孔隙率, 提高了材料致密度, 聚氨酯材料的后熟化过程在7 d左右; 超高韧性聚氨酯复合材料的最佳配合比组成为: R 值1.25, 外加剂加入量7.5%, 浇注后的养护龄期为7 d。制备的超高韧性聚氨酯复合材料作为桥梁加固材料具有轻质、硬化快、可实现免胶加固等特点。

关键词: 聚氨酯复合材料; 异氰酸酯指数; 养护龄期

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0104-05

Influencing Factors on the Properties of Ultra-High Toughness Polyurethane Composite

Liu Jincheng^{1,2}, Xu Chuanchang^{1,2}, Jiang Kan^{1,2}, Long Guanxu^{1,2}, Wang Yangchun^{1,2}, Li Zihao^{1,2}

(1. Shandong high speed Engineering Testing Co., Ltd, Jinan 250022, China;

2. Key Laboratory for Bridge Structure Big Data, Performance Diagnosis and Treatment Improvement of Transportation Industry, Jinan 250022, China)

Abstract: The effects of isocyanate index (R value), additive content and curing age on the properties of ultra-high toughness polyurethane composites were studied and the preparation technology was optimized to obtain the best preparation technology of ultra-high toughness polyurethane composites. The results show that R value determines the proportion of soft and hard segments of polyurethane material, which has a great influence on mechanical properties. The addition of additives reduces the porosity of the material, improves the density of the material, and the post curing process of polyurethane material is about 7 days; the optimal mix proportion of ultra-high toughness polyurethane composite is R value 1.25, the addition of additives is 7.5%, and the curing age after pouring is 7 days. As a bridge reinforcement material, ultra-high toughness polyurethane composite has the characteristics of light weight, fast hardening and glue free reinforcement.

Keywords: polyurethane composite; isocyanate index; curing time

桥梁是交通体系的重要组成部分,随着社会的发展、车流量的增加,一些老旧桥梁不能够满足新规范要求的桥梁承载能力,需要对老旧桥梁进行一定的维修和加固。传统的桥梁加固方法有增大截面法、纤维加固法,粘贴钢板法以及体外预应力筋加固法等^[1],在加固过程中容易出现施工周期长、自重增加较大、钢板生锈、多界面粘结层破坏以及梁体二次伤害等问题^[2],因此,桥梁加固领域需求一种施工快、质轻、高效的加固新材料。

聚氨酯复合材料是近期研究较多的一种新型

桥梁加固材料,该材料主要由异氰酸酯、聚醚多元醇、无机粉料及外加剂组成,具有轻质、高韧性的特点,与混凝土粘结紧密,在桥梁加固方面能够实现面胶加固,对桥梁的抗弯抗剪能力得到很大的提升^[3]。

Liu Guiwei 等^[4]从2006年开始了聚氨酯复合材料的研究工作,采用聚氨酯粉煤灰复合,得到了加固用聚氨酯复合材料,用该材料对桥梁进行了加固,提高了桥梁抗弯承载能力及抗剪能力^[5-7]。孙全胜等^[8-10]进行聚氨酯水泥复合材料的研究工作,制备了碳纤维增韧聚氨酯水泥复合加固材料,并结合钢

通信作者: 刘锦成, 工程师, 主要从事桥梁修补加固用材料研究 E-mail: liujincheng0716@163.com

收稿日期: 2021-02-03

引用格式: 刘锦成, 徐传昶, 姜侃, 等. 超高韧性聚氨酯复合材料性能影响因素 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4): 104-108.

Liu Jincheng, Xu Chuanchang, Jiang Kan, et al. Influencing factors on the properties of ultra-high toughness polyurethane composite[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4): 104-108.

丝绳对桥梁抗弯承载能力进行组合加固,取得了较好的加固效果。

现阶段对聚氨酯复合材料的研究主要是研究材料密度与力学性能的关系,以及料聚比关系对材料性能影响,笔者在相关外加剂的作用下制备出一种轻质、高性能、桥梁加固用超高韧性聚氨酯材料,在养护温度与湿度一定的前提下,探究异氰酸酯指数(R 值)、外加剂掺量以及养护时间对材料力学性能的影响,得到超高韧性聚氨酯复合材料最佳制备技术。

1 实验部分

1.1 主要原材料

水泥:P·O42.5,比表面积 $402 \text{ m}^2/\text{kg}$,山东水泥厂;

多异氰酸酯(一定量较高官能度的异氰酸酯与二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物):PM200,烟台万华化学集团;

低分子量聚醚多元醇:WANNOL-P-191212,烟台万华化学集团;

微米级铝硅粉体外加剂:AS-GS,自制;

环保型催化剂:CPCAT-PUS,广州优润化工公司。

1.2 主要设备及仪器

万能试验机:WDW-200C型,济南中正试验机制造有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Tensor II型,德国Bruker分析仪器公司;

压实沥青混合料密度试验器:SYD-0705型,上海昌吉地质仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Zeiss Ultra Plus型,德国卡尔·蔡司股份公司。

1.3 试样制备及养护方式

在室温 20°C 、湿度 50% 以下的环境下,将聚醚多元醇、外加剂和催化剂放入搅拌锅中快速拌和 $1 \sim 2 \text{ min}$,使其拌和均匀,加入水泥,快速拌和时间 $3 \sim 5 \text{ min}$,把水泥颗粒全部打碎,最后向搅拌锅中加入异氰酸酯,快速搅拌 $1 \sim 2 \text{ min}$,当浆料有热量释放时,快速倒入 $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ 试模中浇注成型,在室内常温养护,一天后拆模,继续常温养护。

1.4 性能表征

经养护达到相应龄期的试件按照 GB/T 17671-1999 对聚氨酯复合材料的压缩、抗折强度进

行测试。

采用 FTIR 分析方法,对聚氨酯复合材料反应产物进行化学分析。

利用阿基米德排水法的原理测量超高韧性聚氨酯复合材料的密度。

采用 SEM 图像观测超高韧性聚氨酯复合材料的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 R 值对超高韧性聚氨酯复合材料性能影响

异氰酸酯指数表示聚氨酯配方中异氰酸酯过量的程度,通常用 R 表示, R 值对聚氨酯的性能有着重要的影响^[11-12]。

$$R = (\text{异氰酸酯物质的量} \times \text{官能度}) / (\text{多元醇物质的量} \times \text{官能度}) = (W_{\text{异}} / M_{\text{异}} \times F_{\text{异}}) / (W_{\text{醇}} / M_{\text{醇}} \times F_{\text{醇}} + W_{\text{水}} / 18 \times F_{\text{水}}) \quad (1)$$

式中, $W_{\text{异}}$ 为异氰酸酯用量,g; $W_{\text{醇}}$ 为多元醇用量,g; $W_{\text{水}}$ 为多元醇中带入的水量,g; $M_{\text{异}}$, $M_{\text{醇}}$ 分别为异氰酸酯、多元醇摩尔质量, $F_{\text{异}}$, $F_{\text{醇}}$ 分别为异氰酸酯、多元醇官能度^[13]。

将超高韧性聚氨酯复合材料的水泥加入量定为 50%,外加剂掺量为水泥含量的 5%,催化剂用量为 0.02%,改变 R 值为 0.95,1.05,1.15,1.25,1.35,1.45,1.55,调节异氰酸酯与聚醚多元醇的用量,成型试件,在相同养护条件下养护 7 d,对不同 R 值试件的力学性能进行测试。图 1 为不同 R 值对超高韧性聚氨酯复合材料的强度影响。

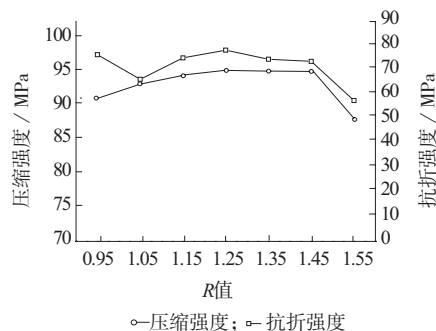


图1 不同 R 值时聚氨酯复合材料力学性能

由图1对比结果可知,在相同养护龄期下,材料的压缩强度随 R 值的增大逐渐增大,当 R 值达到 1.25 时,压缩强度为 95.23 MPa,强度最高,之后随 R 值增大强度变化不大,但当 R 值达到 1.55 时,压缩强度突然下降,为 87.97 MPa;而抗折强度随着 R 值的增大,出现先下降后上升再下降的变化趋势, R 值为 0.95 时,抗折强度相对较高,为 76.4 MPa,但是在 R 值为 1.05 时出现了下降,为 66.31 MPa,当

R 值为 1.25 时抗折强度最高,为 78.23 MPa,当 R 值为 1.55 时,抗折强度突降为 57.64 MPa。

图 2 为 R 值分别为 0.95, 1.25, 1.55 时聚氨酯复合材料的 FTIR 图。

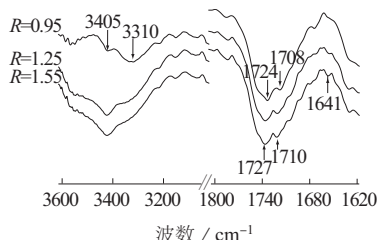


图 2 聚氨酯复合材料 FTIR 图

由图 2 可知, 3310 cm^{-1} 处为 —NH 伸缩(键合)振动^[14], 3405 cm^{-1} 为 —NH 伸缩(游离)振动, $1700\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 为氨基甲酸酯中的 C=O 基团振动,表明异氰酸酯与聚醚多元醇参与了反应,生成了氨基甲酸酯等,在 $R=0.95$ 时,还存在 —NH 游离键,说明此时异氰酸酯与聚醚多元醇还未完全反应;随着 R 值的增大, 1641 cm^{-1} 处为脲基中的 C=O 键振动出现,并随 R 值变化增大,结合存在的一 NH 键合键,说明有聚脲生成。当 R 值较小时, —NCO 硬段含量相对较低,不能与羟基组分完全反应,使得聚氨酯中的极性基团相对较少,硬段微区结晶较少,使得聚氨酯材料具有一定的柔性,所以压缩强度较低,但是拉伸变形较大,造成抗弯拉强度较高;当 R 值增大时,硬段含量增加,硬链段分子间的相互作用力增大,内聚能密度增大,结晶性增强,微相分离程度增强,宏观力学性能提高;但是,当 R 值过大时, NCO 基团含量过高,残余的 NCO 基团会与空气中的水分反应形成大量脲基,增大了刚性链间的距离,妨碍了刚性链的氢键缔合,使大分子链间的聚集作用减弱,从而导致宏观力学性能降低^[15-16]。

综上所述, R 值决定着聚氨酯材料的软段和硬段的比例关系,对聚氨酯的力学性能影响较大, R 值在区间 1.15~1.45 内较合适,将 R 值定为 1.25 时,得到的超高韧性聚氨酯复合材料力学性能最优异。

2.2 养护时间对聚氨酯复合材料力学性能影响

将聚氨酯的 R 值定为 1.25, 水泥加入量为 50%, 外加剂掺量为水泥含量的 5%, 催化剂用量为 0.02%, 在相同的养护环境下测试不同养护龄期下超高韧性聚氨酯复合材料的力学性能。图 3 为养护时间聚氨酯复合材料力学性能影响。从图 3 看出, 随着养护龄期的增长, 超高韧性聚氨酯复合材料的压缩强度逐渐增大, 这是由于随着养护龄期的增长,

材料内部的异氰酸酯与聚醚慢慢反应, 材料力学性能逐渐提高; 28 d 压缩强度在 97.96 MPa, 1 d 压缩强度为 74.71 MPa, 是 28 d 强度的 75.6%, 完全能够满足脱模要求, 7 d 的压缩强度为 95.22 MPa, 是 28 d 强度的 97.2%; 抗折强度随龄期呈现先下降后上升的趋势, 28 d 抗折强度为 84.22 MPa, 在 1 d 龄期时, 抗折强度较高, 为 79.98 MPa, 这是因为 1 d 时, 异氰酸酯与聚醚多元醇反应相对较少, 材料中的极性键和氢键存在较少, 材料具有较大的韧性, 变形较大, 抗折强度较高; 3 d 的抗折强度最低, 这是由于浇注式聚氨酯弹性体在硬化后都需要一个后熟化的过程, 主要是初始反应残余的反应基团的进一步反应以及氢键等物理键的形成, 使材料的宏观力学性能达到最优, 一般在 1 周左右完成^[17]; 7 d 抗折强度为 78.23 MPa, 占 28 d 强度的 92.9%, 后熟化过程接近完成。因此, 在养护 7 d 时, 聚氨酯内的反应就基本完成。

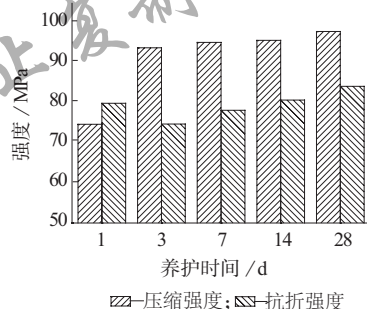


图 3 不同养护时间时聚氨酯复合材料力学性能

综上所述, 超高韧性聚氨酯复合材料在养护过程中需要一个后熟化过程, 养护龄期为 7 d 时接近完成, 因而将养护龄期定为 7 d。

2.3 外加剂掺量对聚氨酯复合材料力学性能影响

将聚氨酯的 R 值定为 1.25, 水泥加入量为 50%, 催化剂用量为 0.02%, 调节铝硅粉体外加剂的用量占水泥用量的 3%, 4.5%, 6%, 7.5%, 9%, 浇注成型, 到养护龄期后测试材料力学性能。图 4 为不同外加剂掺量对超高韧性聚氨酯复合材料力学性能影响。由图 4 可知, 随着外加剂加入量的增多, 压缩强度和抗折强度都呈现先增加后下降的趋势, 在外加剂掺量为水泥加入量的 7.5% 时, 抗压抗折强度最高, 压缩强度达到 104.8 MPa, 较不加外加剂的复合材料提高了 35.2%, 抗折强度 79.4 MPa, 较不加外加剂的材料提高了 47%, 由此可见, 外加剂的加入大大提高了超高韧性聚氨酯复合材料的力学性能。

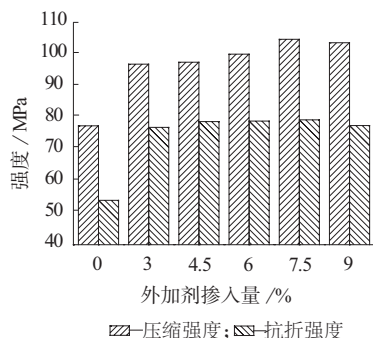


图4 不同外加剂掺量时聚氨酯复合材料力学性能

外加剂的加入在聚氨酯中起到降低气泡,提高材料密实度的作用,图5为不同外加剂掺量下的聚氨酯复合材料密度。从图5看到,随着外加剂掺入量的增加,超高韧性聚氨酯复合材料密度呈现增长趋势,在外加剂掺量为水泥加入量的7.5%时,达到了 1.64 g/cm^3 ,这是由于外加剂的掺入,降低了异氰酸酯与水反应的数量,使得聚氨酯复合材料中的气泡减少,聚氨酯复合材料更加密实;但掺入量达到7.5%以后,随掺量增加密度变化不大,这是由于外加剂为微米级粉体,掺入量加高后会增加聚氨酯浆料的稠度,加入水泥后不容易搅拌均匀,浆料中存在些许气泡,降低了超高韧性聚氨酯复合材料密度。图6为超高韧性聚氨酯复合材料的SEM图。

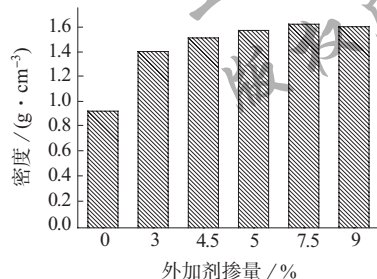


图5 不同外加剂掺量下聚氨酯复合材料密度

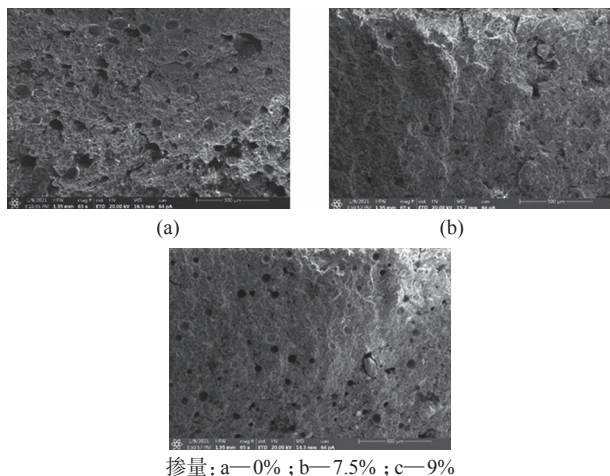


图6 聚氨酯复合材料气孔随外加剂掺量变化 SEM图

由图6a可见,在未参加外加剂的条件下,聚氨酯材料中具有较大较多的气泡和气孔;图6b为外加剂加入7.5%后材料的图像,加入外加剂后,气泡明显降低,并且气泡尺寸明显减小,图6c为外加剂加入9%的SEM图,外加剂加入过量会降低材料的密度,增加材料中的气泡数量。

图7为外加剂在材料中的存在形式,由图7可以看到,外加剂嵌入到水泥颗粒之间,除了降低气泡还起到了颗粒填充的作用,提高了材料的密实度。

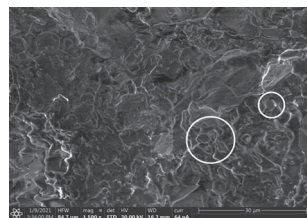


图7 聚氨酯复合材料内部SEM图

综上所述,外加剂的加入,一方面减少了超高韧性聚氨酯复合材料中的气泡,降低了气泡尺寸,增加了材料的密实度,另一方面,在材料内部起到了颗粒填充的作用,提高了超高韧性聚氨酯复合材料的力学性能;但掺量过高时,会降低聚氨酯复合材料浆料的流动度,造成搅拌困难,材料内部均匀性较差,降低了材料的力学性能,在掺量为7.5%时,力学性能最优。

3 结论

(1) R 值决定着聚氨酯软段与硬段的比例关系,随 R 值的增大,超高韧性聚氨酯复合材料的宏观力学性能逐渐提高,但是 R 值过大后由于脲基的出现会使材料的力学性能出现突降。

(2) 超高韧性聚氨酯复合材料养护阶段存在一个后熟化的过程,大约在1周左右。

(3) 外加剂的加入降低了超高韧性聚氨酯复合材料的气泡数量和孔径,增加了材料密实度,提高了材料的宏观力学性能。

(4) 最佳的超高韧性聚氨酯复合材料组成为: R 值为1.25,外加剂掺量7.5%;浇注完成后养护龄期为7 d。

参考文献

- [1] 张开鹏,蒋玉龙,曾雪芳. 桥梁加固的发展与展望[J]. 公路, 2005(8):299-301.
Zhang Kaipeng, Jiang Yulong, Zeng Xuefang. Development and prospect of bridge reinforcement[J]. Highway, 2005(8):299-301.
- [2] 路飞,彭程. 常见桥梁加固方式的分析比较与应用研究[J]. 公路, 2013(10):121-123.

- Lu Fei, Peng Cheng. Analysis, comparison and application of common bridge reinforcement methods[J]. Highway, 2013(10):121-123.
- [3] 张立东. 聚氨酯水泥复合材料加固预应力混凝土空心板梁承载力研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2017.
- Zhang Lidong. Study on bearing capacity of prestressed concrete hollow slab strengthened with polyurethane cement composites[D]. Harbin: Northeast forestry university, 2017.
- [4] Guiwei Liu, Hisanori Otsuka, Atsuo Shimitsu. A foundational study on static and dynamic mechanical characteristics of the super lightweight and high strength material using fly-ash[J]. Journal of the Society of Materials Science Japan, 2006, 55(8):738-745.
- [5] Bao L H, Lan Y J, Zhang S F. Effect of NCO/OH molar ratio on the structure and properties of aqueous polyurethane from modified castor oil[J]. Iranian polymer journal, 2006, 15(9):737-746.
- [6] 郭建才, 刘贵位, 高峰, 等. 钢筋混凝土空心板梁桥加固前后的破坏性荷载试验研究 [J]. 公路, 2017, 62(4):152-157.
- Guo Jiancai, Liu Guiwei, Gao Feng, et al. Experimental study on destructive load of reinforced concrete hollow slab bridge before and after reinforcement[J]. Highway, 2017, 62(4):152-157.
- [7] 王剑琳, 刘贵位, 李叶水. 利用 MPC 复合材料进行空心板梁桥加固的应用技术研究 [J]. 公路, 2013(8):39-43.
- Wang Jianlin, Liu Guiwei, Ye Lishui. Research on the application technology of strengthening hollow slab girder bridge with MPC composite material[J]. Highway, 2013(8):39-43.
- [8] 孙全胜, 张盛然. MPC 高韧性复合材料加固 PC 桥梁试验分析 [J]. 低温建筑技术, 2018, 40(2):57-60.
- Sun Quansheng, Zhang Shengran. Test analysis of bridge reinforced by MPC high-toughness composite material[J]. Low Temperature Architecture Technology, 2018, 40(2):57-60.
- [9] 张可心. 聚氨酯水泥预应力钢丝绳抗弯加固钢筋混凝土 T 梁研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2018.
- Zhang Kexin. Study on reinforced concrete T-beams strengthened with a composite of prestressed steel wire ropes embedded in polyurethane cement[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2018.
- [10] 杨楠, 孙全胜. 碳纤维聚氨酯水泥复合材料力学性能试验研究 [J]. 聚氨酯工业, 2019, 34(4):35-38.
- Yang Nan, Sun Quansheng. Experimental study on mechanical properties of carbon fiber polyurethane cement[J]. Polyurethane industry, 2019, 34(4):35-38.
- [11] Lin Wei-Ting, Lee Wen-Jau. Effects of the NCO / OH molar ratio and the silica contained on the properties of waterborne polyurethane resins[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 522:453-460.
- [12] 张青松. 固废微粉 / 聚氨酯复合材料制备及组织和力学性能研究 [D]. 南京: 东南大学, 2018.
- Zhang Qingsong. Preparation, microstructure and mechanical properties of solid waste micropowders / polyurethane composites[D]. Nanjing: Southeast University, 2018.
- [13] 赵浩成. 室温固化新型聚氨酯弹性体的制备及性能研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2012.
- Zhao Haocheng. The research for the synthesis and properties of room temperature curing novel polyurethane elastomer[D]. Taiyuan: Taiyuan university of technology, 2012.
- [14] 谢富春, 胡治元, 余东升, 等. 聚醚型聚氨酯弹性体的合成 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007(1):46-49.
- Xie Fuchun, Hu Zhiyuan, Yu Dongsheng et al. Synthesis of polyether type polyurethane elastomer[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2007(1):46-49.
- [15] 李金刚. 聚醚酯聚氨酯弹性体的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2011.
- Li Jingang. Study on poly(ether-ester)urethane elastomers[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2011.
- [16] 谢富春, 郭福全. 聚醚型聚氨酯性能的影响因素 [J]. 弹性体, 2011, 21(02):44-47.
- Xie Fuchun, Guo Fuquan. Influential factors of property on polyether-polyol type polyurethane[J]. China Elastomerics, 2011, 21(2):44-47.
- [17] 赵小平. 浇注型聚氨酯弹性体复合材料的制备及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2008.
- Zhao Xiaoping. Preparation of casting polyurethane elastomer composites and their properties[D]. Harbin: Harbin engineering university, 2008.
- charge, zeta potential, wettability, and hydrophilicity with contact angle measurements[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 349(1-2):349-357.
- [14] Contreras A E, Kim A, Li Q L. Combined fouling of nanofiltration membranes: Mechanisms and effect of organic matter[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 327 (1-2):87-95.
- [15] Hurwitz G, Guillen G, Hoek E. Probing polyamide membrane surface charge, zeta potential, wettability, and hydrophilicity with contact angle measurements[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 349:349-357.

(上接第 74 页)

containing tertiary amine groups[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 517(1):39-46.

- [12] Zhu Junyong, Guo Ningning, Zhang Yatao, et al. Preparation and characterization of negatively charged PES nanofiltration membrane by blending with halloysite nanotubes grafted with poly (sodium 4-styrenesulfonate) via surface-initiated ATRP[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 465:91-99.
- [13] Gil H, Gregory R, Hoek E. Probing polyamide membrane surface