文章编号:1674-2974(2024)09-0099-12 DOI:10.16339/j.cnki.hdxbzkb.2024091

聚氨酯铺装材料的过早破坏机制研究

徐松[1†],王叶飞[2],魏必成[3],袁燕[1],阙云[1],林存辉[1]
(1. 福州大学 土木工程学院,福建 福州 350108;
2. 华南理工大学 土木与交通学院,广东 广州 510640;
3. 福建省高速公路工程重点实验室,福建 福州 350108)

摘 要:为了揭示聚氨酯胶结料的过早破坏机制,更好地优化配方和施工工艺,通过分析抗拉强度、剪切强度、黏结强度以及断裂伸长率、微观形貌和官能团,对聚氨酯胶结料的破坏机制进行规律总结.结果表明,老化480 h后,水热老化的断裂伸长率是热氧老化下降量的2.44倍,黏结强度和剪切强度的下降比例分别为热氧老化的4.01倍和8.95倍.并且,紫外老化对抗拉强度的削弱作用远大于后固化而增加的强度,其老化速率加快,抗拉强度下降速率也随之加快.此外,在路面施工过程中,应尽量保证水泥路面的含水率低于4%,降雨后干燥24 h左右便可继续施工,工期紧张时可以采用大功率落地式工业电风扇或者红外加热车等降低路面含水率,以确保聚氨酯胶结料的施工质量.

关键词:聚氨酯胶;破坏分析;材料老化;紫外老化
中图分类号:U414 **文献标志码**:A

Study on Premature Failure Mechanism of Polyurethane Paving Materials

XU Song[1†], WANG Yefei[2], WEI Bicheng[3], YUAN Yan[1], QUE Yun[1], LIN Cunhui[1]
(1. College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;
2. School of Civil Engineering and Transportation, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
3. Fujian Provincial Key Laboratory of Highway Engineering, Fuzhou 350108, China)

Abstract: To reveal the premature failure mechanism of polyurethane binder, it is used to optimize the formula and construction process. In this paper, by analyzing tensile strength, shear strength, bond strength, elongation at break, micro-morphology, and functional groups, the failure mechanism of polyurethane binder was summarized. The results showed that after 480 h aging, the elongation at break of hydrothermal aging was 2.44 times that of thermal oxygen aging, and the reduction ratio of bond strength and shear strength were 4.01 times and 8.95 times that of thermal oxygen aging, respectively. Moreover, the weakening effect of ultraviolet aging on tensile strength was much greater than the increase of strength after curing, and its aging rate was accelerated, resulting in an accelerated decrease in tensile strength. In addition, during the pavement construction process, it was necessary to ensure that the moisture content of cement pavement should be less than 4% as much as possible. Construction can continue after drying for about 24 h after rainfall. When the construction period is tight, a high-power floor-standing

* **收稿日期**:2023-10-04
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52278446),National Natural Science Foundation of China(52278446)
作者简介:徐松(1988—),男,湖北随州人,福州大学副研究员,博士
† 通信联系人,E-mail:xusong@fzu.edu.cn.

industrial fan or infrared heating truck can be used to reduce the water content of the road surface so as to ensure the construction quality of the polyurethane binder.

Key words: polyurethanes; failure analysis; aging of materials; UV aging

近年来,随着城市化进程的不断加快,城市道路建设也日益重要.聚氨酯铺装材料因其高韧性和高附着力等特点在道路建设中得到了广泛应用[1-2],包括水泥混凝土和沥青面层.然而,一些工程实践表明,该材料在使用过程中容易出现过早破坏的问题,导致路面寿命缩短,影响道路的安全和使用寿命[3-4].过早破坏是一种不符合预期的破坏模式,可能是由于安装过程中的错误、材料质量的不足或者环境因素的影响而发生.因此,研究聚氨酯铺装材料的过早破坏机制,对于提高该材料的质量和性能,保障道路的安全和使用寿命具有重要意义.

目前,对于聚氨酯铺装材料的过早破坏机制的研究还较为有限.有研究发现,该材料的破坏机制与材料本身的性能、施工工艺以及外界环境等因素密切相关[5-6].具体来说,剥落机制和抗老化机制是导致该材料过早破坏的主要因素[7-8].因此,深入探究聚氨酯铺装材料的剥落机制和抗老化机制,有助于了解其过早破坏的本质,提高材料的抗老化能力和耐久性,从而提高道路的安全性和使用寿命.

在以往的研究中,也有许多学者对聚氨酯材料的过早破坏机制进行了探究.Ma 等[9]通过 SEM 和 AFM 等手段,对聚氨酯材料的表面形貌和微观结构进行了研究,得出了聚氨酯材料表面形貌对于其胶层黏结性能的影响.Huang 等[10]则从胶层的材料特性和结构角度出发,研究了胶层在不同温度、湿度条件下的变化规律.这些成果为聚氨酯材料的过早破坏机制研究提供了重要的理论和实验基础.未能控制好施工温度和湿度可能会导致材料的不均匀性和脆性增加,从而加速破坏的发生[11-12].综上,虽然已经有一些研究在此方面取得了进展,但仍然需要更多的试验和理论研究来揭示聚氨酯材料过早破坏的机制,以便更好地优化其配方和施工工艺.

鉴于此,本文基于水泥混凝土路面,探索聚氨酯铺装材料老化前后的力学性能和微观特性,其中力学性能主要包括抗拉强度、剪切强度、黏结强度以及断裂伸长率,微观性能主要包括形貌分析和官能团,进而揭示聚氨酯胶结料的过早破坏机制.

1 试验设计

1.1 材料选取与制备

本研究所采用的聚氨酯胶结料由广东保路威环保材料有限公司提供,具体参数如表 1 所示.无机胶凝材料为快硬快凝硫铝酸盐水泥,自来水作为拌和水.

表 1 聚氨酯胶结料的相关参数及指标

Tab. 1 Relevant parameters and indicators of polyurethane binder

组分	检测项目	单位	技术要求	实测值
A	黏度(25 ℃)	Pa·s	≤ 15	14.5
	含水率	%	≤ 1	0.9
	相对密度(25 ℃)	g/cm^3	1.05~1.20	1.13
B	黏度(25 ℃)	Pa·s	≤ 0.1	0.09
	含水率	%	≤ 0.5	0.4
	相对密度(25 ℃)	g/cm^3	1.1~1.2	1.17

1.2 试验方法

1.2.1 黏结强度试验

将聚氨酯的 A、B 组分按照 4∶1 的比例调配好并搅拌 2 min,随后将其填满橡皮泥框架(图 1),并在标准条件下养护 14 d,温度为 25 ℃,湿度为 40%.根据规定,采用万能试验机沿着试件表面以 1 mm/min 的拉伸速度拉至聚氨酯与砂浆试块脱黏为止,记录下最大力值,拉伸构件如图 2 所示,共进行平行试验 5 次,且在误差范围内取平均值,黏结强度计算公式为:

$$\sigma = \frac{F}{a^2} \tag{1}$$

式中:a 为聚氨酯的边长;F 为拉伸过程中断裂前的最大力值;σ 为黏结强度.

1.2.2 剪切强度试验

用干净的小刀将调配后的聚氨酯(调配方法与黏结试验相同)涂抹在一块铁片(100 mm×25 mm×1.6 mm)上,并将 2 条直径为 2 mm、长度为 12 mm 的铜丝平行放置在铁片上,再用另一块铁片盖住,最后

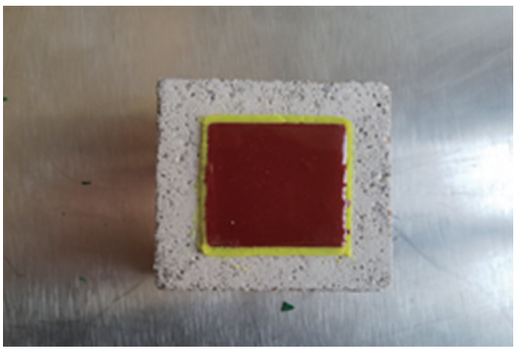


图 1　聚氨酯胶结料

Fig.1　Polyurethane binder

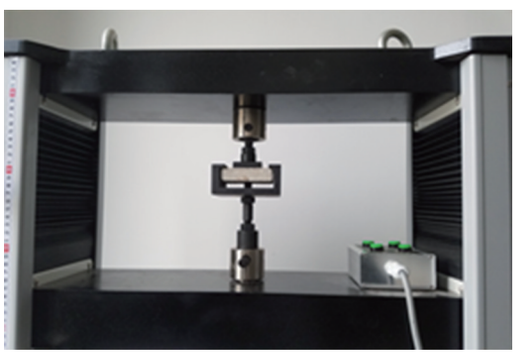


图 2　拉伸构件

Fig.2　Tension component

用夹子将两片铁片夹住放入烘箱内,待聚氨酯胶结料固化后取下夹子再继续放入烘箱内养护.烘箱温度设为10~60 ℃,每10 ℃为一个梯度,分别测得养护1~7 d的最大拉力.此外,万能试验机以恒定的测试速度进行试验,使拉伸试件的一般破坏时间介于(65±20) s,记录试样剪切破坏的最大负荷作为破坏荷载,共进行平行试验5次,且在误差范围内取平均值,剪切强度的计算公式为:

$$\sigma_a = \frac{F_N}{S} \tag{2}$$

式中:F_N为试件在剪切破坏前的最大拉力;S为两铁片间的接触面积;σ_a为剪切强度.

1.2.3　抗拉强度和断裂伸长率

将聚氨酯胶结料置于温度为25 ℃、湿度为40%的养护环境下成型并取出,再用黑色笔在聚氨酯胶结料试件中间部分标出两条细线,标线之间的距离L_0为(25±5) mm.随后用游标卡尺测量哑铃型试件两条标线之间部分的厚度以及宽度,并调整万能试验机的速度为1 mm/min,拉伸至试件被拉断时停止运行,试件被拉断时两引伸计之间的距离为L_1.得到力和时间的变化曲线,并从电脑上导出,共进行平行试验5次,且在误差范围内取平均值.聚氨酯抗拉强度和断裂伸长率的计算公式如下:

$$R_t = \frac{F}{S} \tag{3}$$

$$E=(L_1-L_0)/L_0 \tag{4}$$

式中:F为拉伸过程中的最大拉力;S为哑铃型环氧树脂平行段的截面面积;R_t为抗拉强度;E为断裂伸长率.

1.2.4　聚氨酯胶结料的老化

本文主要模拟研究聚氨酯胶结料在不同老化条件下的性能变化规律,包括热-氧耦合作用下的热氧加速老化、热-光-氧三因素耦合作用下的紫外加速老化和热-水-氧三因素耦合作用下的水热加速老化.其中老化温度选定为夏季福建省路面可达到的最高温度(75 ℃).热氧老化是将聚氨酯胶结料放置在75 ℃的老化烘箱内进行老化.紫外老化是将聚氨酯胶结料置于75 ℃紫外老化烘箱中,紫外光强度为70 W/m^2.水热老化是将聚氨酯胶结料置于75 ℃的老化烘箱内并每隔8 h浸水2 min,用于模拟夏季高温路面温度达到最大值时突遇降雨,路面温度骤降这一过程.此外,老化时间分别为48 h、120 h、240 h、360 h、480 h.

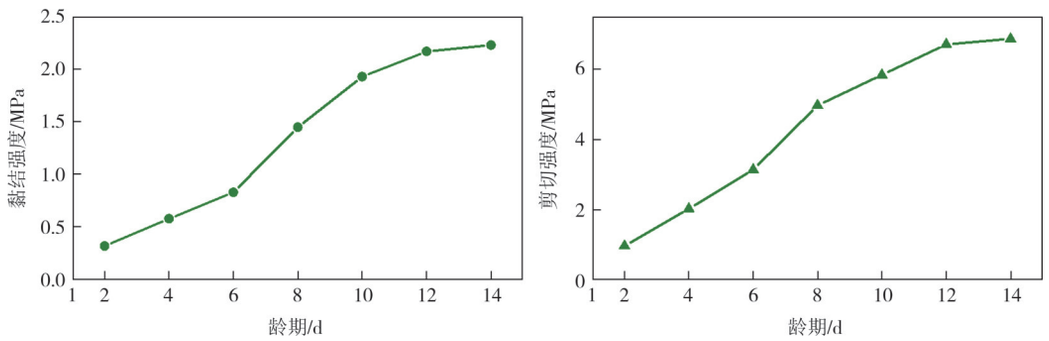
2　结果与分析

2.1　样品性能测试

2.1.1　黏结强度与剪切强度

聚氨酯胶结料的黏结强度和剪切强度如图3所示.由图3可知,6~10 d增长速率较快,且增长较为均匀,是前4 d增长速率的1.97倍,10 d后其黏结强度增长速率变缓,养护至14 d时,其黏结强度达到了2.23 MPa.并且,聚氨酯胶结料在养护至10 d时,其黏结强度为2.05 MPa,已经达到了《城市道路彩色沥青混凝土路面技术规程》(CJJ/T 218—2014)(下文简称规范)规定的在标准养护条件下养护14 d的强度,表明该型号的聚氨酯材料性能良好.此外,聚氨酯胶结料的剪切强度在前6 d内,增长速率较为均匀,6~8 d增长速率增大,为前6 d平均增长速率的1.76倍.分析其原因,主要是聚氨酯胶结料在此养护时期交联成网状结构,其剪切强度突然增加,随后又趋于平缓.养护至14 d,其剪切强度达到了6.87 MPa,远大于规范中规定的2 MPa.并且,聚氨酯胶结料的剪切强度远大于其黏结强度,约为黏结强度的3.08倍.可见,聚氨酯胶结料与金属试块之间的黏结性能比聚氨酯胶结料与混凝土之间的更好.分析其原因,主要

是金属表面一般存在吸附水,—NCO—能够和水进行反应生成脲键,该产物和金属氧化物由于氢键作用而形成了一种新的金属氧化物络合物(酰脲),此外,—NCO—还能与金属水合物之间形成共价键.



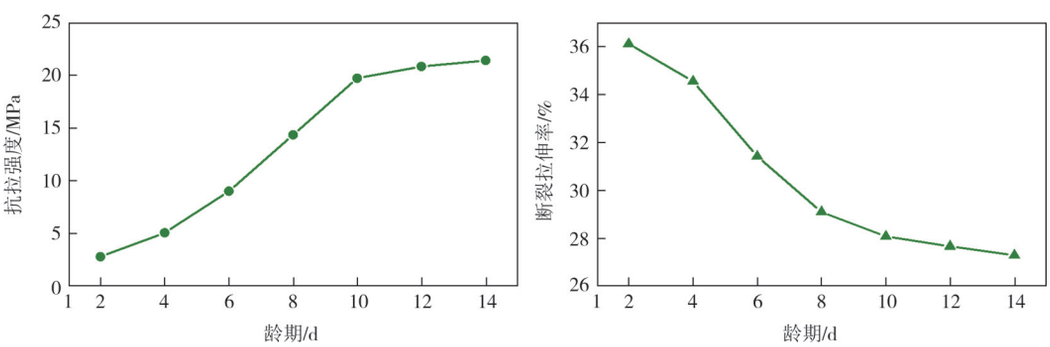
(a)黏结强度 (b)剪切强度

图3 聚氨酯的黏结强度和剪切强度

Fig.3 Adhesive strength and shear strength of polyurethane

2.1.2 抗拉强度和断裂伸长率

聚氨酯胶结料的抗拉强度和断裂伸长率如图4所示.由图4可知,前4 d聚氨酯胶结料的抗拉强度增长较为缓慢;4~10 d抗拉强度增长速率加快,是前4 d的1.5倍;10 d后其增长速率又趋于缓慢;至14 d,其抗拉强度达到21.41 MPa.聚氨酯胶结料的早期抗拉强度增长较为缓慢,主要是由于在早期阶段,聚氨酯胶结料中的柔性链占据主导地位,由于固化反应的进行,聚氨酯胶结料的交联程度提高,刚性链占据主导地位,抗拉强度迅速上升.在养护4~8 d时,断裂伸长率的下降速率最快,8 d后下降速率趋于减缓,且越来越慢,养护至14 d时,断裂伸长率达到了27.31%.



(a)抗拉强度 (b)断裂伸长率

图4 聚氨酯的抗拉强度和断裂伸长率

Fig. 4 Tensile strength and elongation at break of polyurethane

2.2 聚氨酯胶结料的剥落机制分析

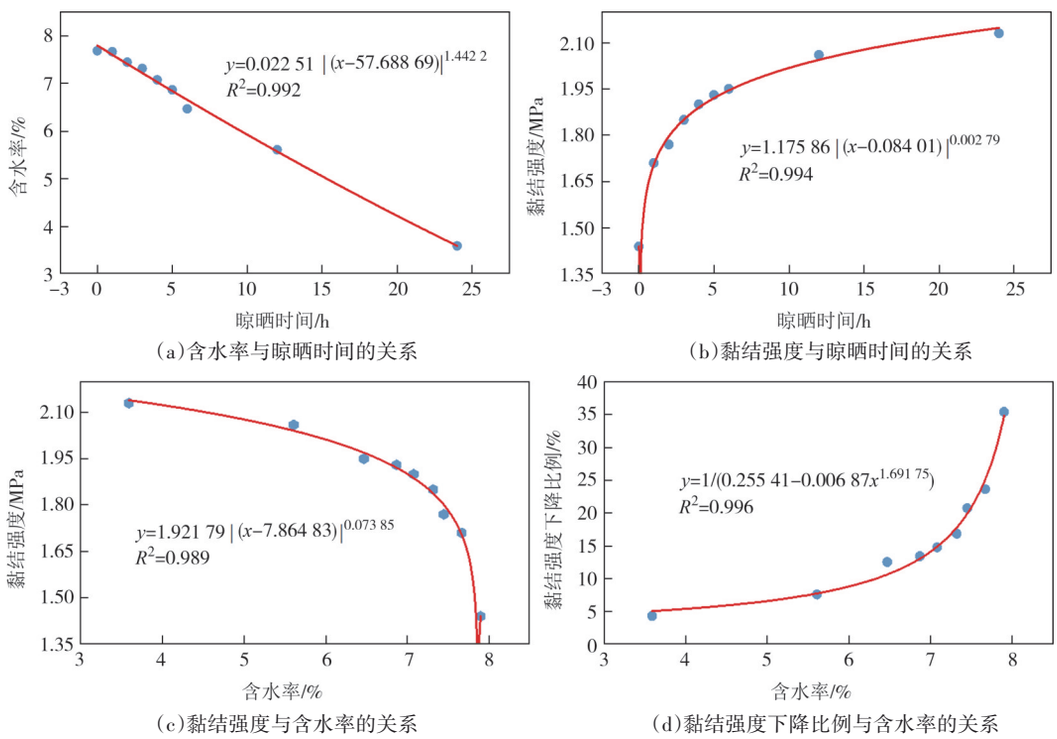
在聚氨酯铺装材料的使用中,剥落机制是其过早破坏的主要原因之一.剥落的原因主要是胶层与基层之间的黏结力不足.因此,对聚氨酯铺装材料的胶层黏结性能的研究,对于探究其剥落机制具有重要意义.

2.2.1 界面湿度对聚氨酯胶结料黏结性能的影响

自然晾晒时间对聚氨酯胶结料黏结强度的影响如图5所示.由图5(a)、5(b)可知,含水率与晾晒时间呈负相关,而黏结强度与晾晒时间呈正相关,且拟合相关性较大,拟合优度均大于0.99.其中,砂浆试块的饱和含水率为7.90%,经过24 h自然干燥后达到3.59%,下降了54.56%,并且砂浆试块的含水率达到饱和状态时,其黏结强度为1.44 MPa.在自然干燥前4 h内,其黏结强度的增长速率较快,共增长了0.46 MPa.而在4~24 h之间黏结强度增长速度变慢,总计增大了0.26 MPa,是自然干燥前4 h的56.52%.此外,干燥时间为24 h时,聚氨酯胶结料的黏结强度达到了2.13 MPa,与干燥界面的黏结强度相比下降了4.33%,这对聚氨酯胶结料的黏结性能影响不大.综上,在路面施工过程中,若在准备施工前遇到降雨,在降雨停止后干燥24 h左右便可继续施工.

聚氨酯胶结料界面黏结强度与含水率之间的关系如图5(c)、5(d)所示.可知,黏结强度与含水率呈

负相关,而黏结强度下降比例与含水率呈正相关,且拟合相关性较大,拟合优度均大于0.98.与干燥界面相比,当砂浆试块含水率为4%~6%时,黏结强度下降了0.1~0.22 MPa,下降比例为4.33%~9.86%,下降幅度较小.而当砂浆试块含水率为6%~7.9%时,黏结强度下降了0.22~0.79 MPa,下降比例为9.86%~35.43%,下降幅度较大.分析其原因,主要是聚氨酯胶结料在固化过程中体积易收缩,从而引起一些空隙结构,水分子易吸附在聚氨酯表面,亦会通过毛细管作用进入这些空隙之中,进而诱导基体塑化、体积膨胀,从而导致界面黏结强度降低.此外,当砂浆试块界面的含水量较高时,易与聚氨酯黏结料生成CO_2气体,该气体不易从黏度较大的聚氨酯中排出,产生气孔,降低聚氨酯黏结强度.综上,在路面施工过程中,应尽量保证水泥路面的含水率低于4%,以确保聚氨酯胶结料与水泥路面的黏结强度.



(a)含水率与晾晒时间的关系　(b)黏结强度与晾晒时间的关系

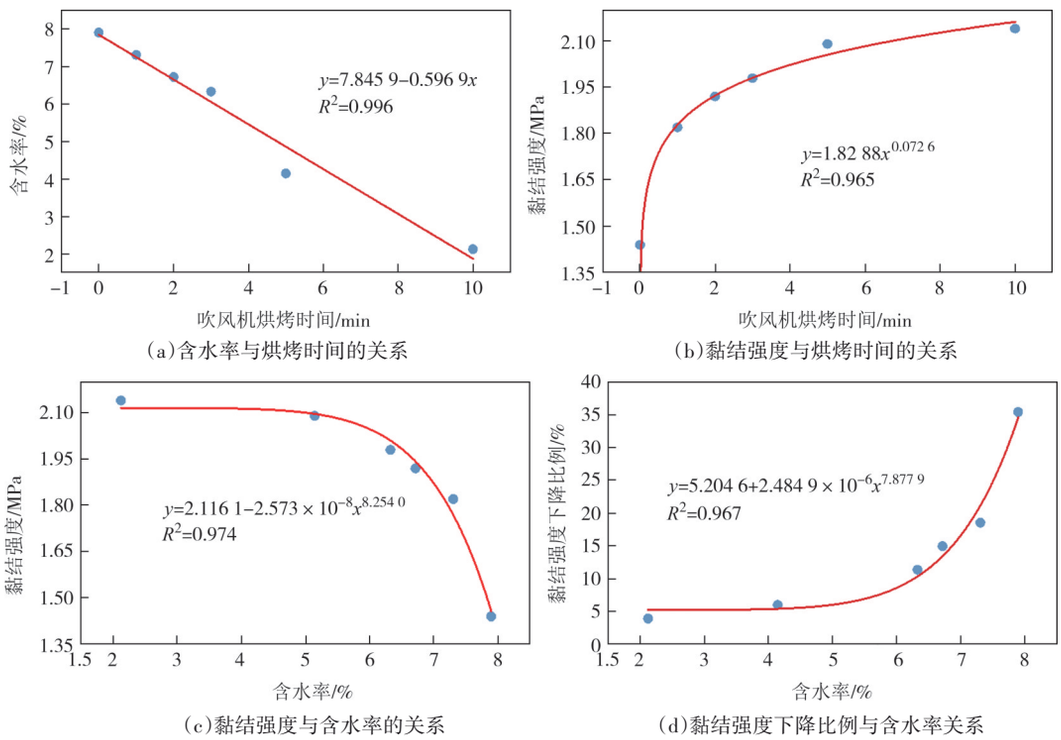
(c)黏结强度与含水率的关系　(d)黏结强度下降比例与含水率的关系

图5　自然晾晒时间对聚氨酯界面黏结强度的影响

Fig.5　The effect of natural drying time on the interfacial bonding strength of polyurethane

烘烤时间对聚氨酯胶结料黏结强度的影响如图6所示.由图6(a)、6(b)可知,含水率与烘烤时间呈负相关,而黏结强度与烘烤时间呈正相关,且拟合相关性较大,拟合优度均大于0.96.处理前,砂浆试块的含水率达到饱和状态时,其黏结强度为1.44 MPa.相较于未处理的砂浆试块,吹风机(功率为850 W)烘烤1 min后,砂浆试块表面无水珠,此时砂浆试块的含水率下降了0.59%,而黏结强度增大了26.39%.烘烤10 min后,其含水率比未处理时下降了5.77%,而黏结强度仅比干燥界面的黏结强度下降了4.04%,这对聚氨酯的黏结性能影响不大.其中,在烘烤的前 3 min内,其黏结强度的增长速率较快,共增长了0.65 MPa.而在3~7 min内其增长速率变慢,仅增长了0.16 MPa,是前3 min增长速率的24.62%.由拟合函数可以预测当烘干时间为13 min时,该试块便可达到干燥状态.综上,当施工工期紧张时,可用大功率的吹风机进行烘干,当功率大于1 500 W时,烘烤10 min左右便可施工,当功率小于1 500 W时,可适当延长烘烤时间.虽然在实验室环境中,烘烤可以提高聚氨酯胶结料的施工效果,但在实际施工条件下,可能需要寻找其他合理的适应方法,例如在工期极为紧张的情况下,可以采用大功率落地式工业电风扇或者红外加热车等方式降低路面含水率,以确保聚氨酯胶结料的施工质量.

聚氨酯胶结料界面黏结强度与含水率之间的关系如图6(c)、6(d)所示.可知,黏结强度与含水率呈负相关,而黏结强度下降比例与含水率呈正相关,且拟合相关性较大,拟合优度均大于0.96.与干燥界面



(a)含水率与烘烤时间的关系 (b)黏结强度与烘烤时间的关系

(c)黏结强度与含水率的关系 (d)黏结强度下降比例与含水率关系

图 6 烘烤时间对聚氨酯界面黏结强度的影响

Fig.6 The effect of baking time on the interfacial bonding strength of polyurethane

的黏结强度相比,当砂浆试块的含水率为4%~6.33%时,其黏结强度下降了0.09~0.25 MPa,黏结强度下降比例为4.03%~11.21%,下降幅度相对较小.而当砂浆试块含水率为6.33%~7.9%时,其黏结强度下降了0.25 ~0.79 MPa,下降比例为11.21%~35.43%,下降幅度较大.分析其原因,是随着砂浆试块中的含水量增加,聚氨酯胶结料中的异氰酸酯和水的反应速率会加快[13],产生CO_2的速率也随之变快,这些CO_2气体在界面中会形成气孔并对聚氨酯产生一个向上的力.此外,在吹风机烘烤下试块内部的水分持续向外部蒸发,但其所能提供的水分相比饱和状态要少得多,生成的CO_2气体大大减少,其产生的气孔也变少了,因而黏结强度快速提高.综上,在路面施工过程中,应尽量保证水泥路面的含水率低于4%,以确保聚氨酯胶结料与水泥路面的黏结强度.

2.2.2 养护温度对聚氨酯胶结料剪切性能的影响

不同养护条件下聚氨酯胶结料的剪切强度变化规律如图7所示,拟合方程如表2所示.由图7(a)~7(c)可知,养护温度为10 ℃时,聚氨酯胶结料的剪切强度随养护龄期呈“凹曲线”增长规律.前4 d的增长速率较慢,平均每天增长0.46 MPa,仅达到标准养护14 d剪切强度的26.49%.4~7 d的剪切强度增速较快,平均每天增长1 MPa左右,至7 d其剪切强度可达到标准养护14 d剪切强度的70.31%.当养护温度为20 ℃时,聚氨酯胶结料的剪切强度随养护龄期呈“S”形增长规律.当养护龄期在3~5 d时,聚氨酯胶结料的剪切强度的增长速率最快,平均每天增长1.14 MPa,5~7 d的平均增长速率有所减缓,且第7 d的剪切强度为标准养护14 d剪切强度的79.04%.此外,养护温度为30 ℃时,前5 d剪切强度的增长规律近似一条直线,平均每天增长1.1 MPa,5~7 d增长速率变缓,平均每天增长0.23 MPa,且第7 d的剪切强度为5.88 MPa,可达到标准养护14 d剪切强度的85.59%.

由图7(d)~7(f)可知,养护温度为40 ℃时,聚氨酯胶结料的剪切强度随养护龄期呈“凸曲线”的增长规律.其中,标准养护1 d后其剪切强度达到3.48 MPa,相当于10 ℃下标准养护6 d的剪切强度.1~3 d剪切强度平均每天增长1.02 MPa,3~7 d剪切强度增长速率变慢,平均每天增长0.23 MPa,7 d剪切强度可达到6.41 MPa,为标准养护14 d剪切强度的93.30%.当养护温度为50 ℃和60 ℃时,其剪切强度的变化规律相似,呈现“凸曲线”的增长规律.其中,前3 d的强度增长速率较快,3 d的剪切强度分别达到了5.79 MPa和6.25 MPa,分别与30 ℃和40 ℃养护温度养护7 d时的强度相当.聚氨酯胶结料在7 d的剪切强度分别达到了6.39 MPa和6.69 MPa,为标准养护14 d剪切

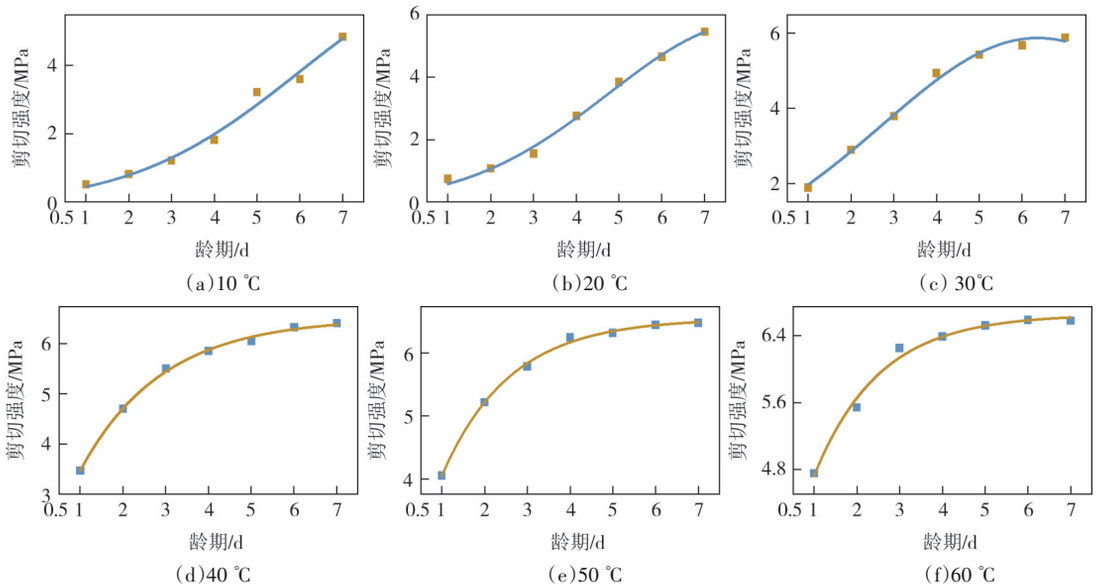


图 7　不同养护条件下聚氨酯胶结料的剪切强度变化规律

Fig. 7　Change rule of shear strength of polyurethane binder under different curing conditions

表 2　不同养护条件下聚氨酯胶结料剪切强度的拟合方程

Tab. 2　Fitting equation of shear strength of polyurethane binder under different curing conditions

养护温度/℃	拟合公式	相关系数 R^2
10	$y = e^{(-1.423\,28 + 0.662\,61x - 0.033\,69x^2)}$	0.978 4
20	$y = e^{(-1.212\,39 + 0.732\,24x - 0.045\,33x^2)}$	0.993 0
30	$y = e^{(0.230\,73 + 0.484\,1x - 0.038\,08x^2)}$	0.990 9
40	$y = 1.402\,05 + 5.114\,9 \cdot (1 - e^{-x/1.913\,3})$	0.994 2
50	$y = 6.551\,05 - 4.695\,21 \cdot e^{-0.628\,86x}$	0.996 9
60	$y = 6.656\,32 - 3.735\,86 \cdot e^{-0.657\,48x}$	0.985 4

强度的93.01%和97.38%.分析其原因,主要是随着养护温度的增加,聚氨酯胶结料的固化速率加快,交联度不断提高,其网状结构更加密实,因而其剪切强度增长得越快.但当其固化到一定程度时,交联度并不会随着养护温度的提高和养护龄期的延长而产生太大变化,其黏结性能增长较慢.且温度过高时,—NCO—基团会与空气中的水分加速反应,产生的CO_2气体来不及扩散,气泡就会留在胶层中,从而影响聚氨酯胶结料的剪切强度.

2.3　聚氨酯胶结料的抗老化机制探讨

聚氨酯胶结料的老化机制也是造成其过早破坏的重要因素之一.聚氨酯胶结料在长期的太阳辐射、高温、氧气等自然环境中,易受到氧化、紫外线辐射等因素的影响,从而导致材料性能的降低.因此,研究聚氨酯胶结料的抗老化机制,对于延长其使用寿命、提高材料性能具有重要意义.

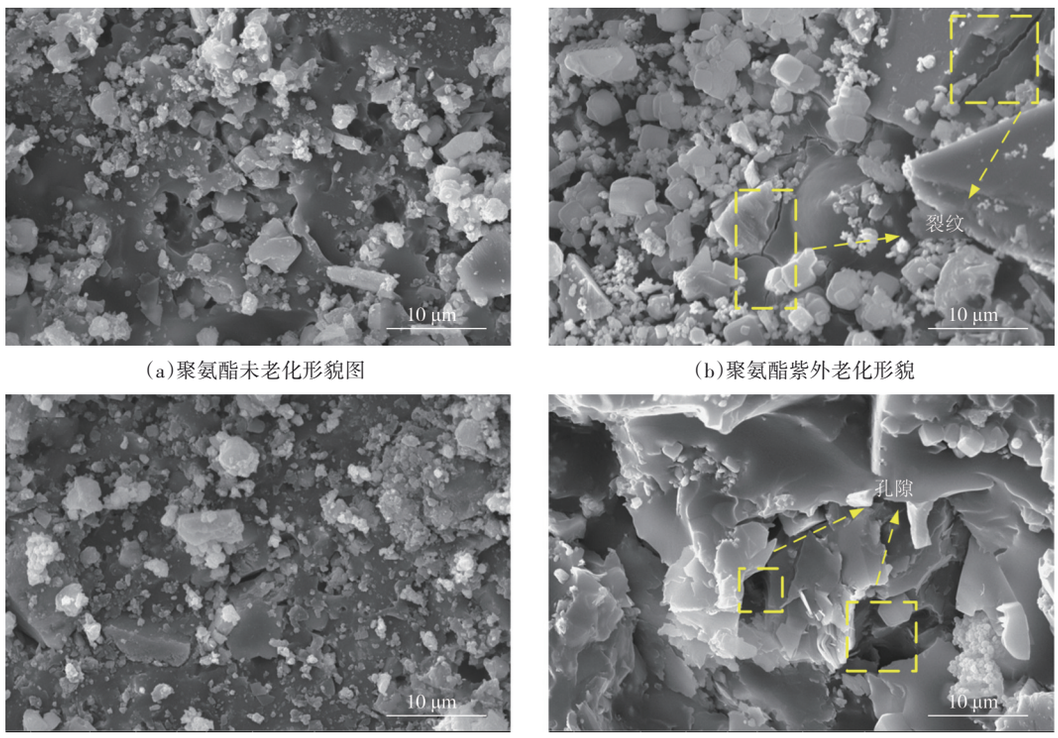
2.3.1　老化对聚氨酯化学结构的影响

1)　电镜扫描

老化前后聚氨酯胶结料的微观形貌如图8所示.由图8可知,未老化时,聚氨酯胶结料表面较为平整且没有出现裂纹.而经过480 h的紫外老化,聚氨酯胶结料内部出现了裂纹,分析其原因主要是由于聚氨酯胶结料的老化降解,其分子键发生了断裂,内部形成微裂纹,在万能试验机的拉伸过程中更容易拉断,导致其强度和性能降低.在75 ℃下热氧老化和水热老化480 h后微观形貌如图8(c)、8(d)所示,可知,相较于老化前,热氧老化后聚氨酯胶结料的微观形貌并未发生明显变化,两者均未出现微裂纹,并且聚氨酯胶结料的性能也未发生明显下降.此外,水热老化后聚氨酯胶结料的内部出现了一些蜂窝,表明其在水热老化作用下材料变脆.但相较于紫外老化,水热老化的老化程度稍弱一些.分析其原因,主要是聚氨酯胶结料表面存在着一些小结构水分子,而在固化过程中聚氨酯胶结料的体积会收缩,从而导致内部存在一些由体积收缩而引起的孔隙结构,水分子也会通过毛细管作用进入这些孔隙之中,进一步诱导基体塑化.

2)　红外光谱

聚氨酯胶结料紫外老化前后光谱对照如图9所示.其中,3 341 cm^{-1}和1 596cm^{-1}处吸收峰分别归因于—NH处和苯环的伸缩振动,1 217cm^{-1}和1 116cm^{-1}处吸收峰均为芳香酯基中硬链段的C—O键收缩振动.此外,1 727 cm^{-1}和1 706 cm^{-1}这两个峰位分别对应于



(a)聚氨酯未老化形貌图 (b)聚氨酯紫外老化形貌

(c)聚氨酯热氧老化形貌图 (d)聚氨酯水热老化形貌

图 8 老化前后聚氨酯胶结料的形貌图

Fig. 8 Morphology of polyurethane binder before and after aging

N—C═O 中羰基的伸缩振动吸收峰,由于 C═O 键两边连接的供电子的影响,波数较高位置是酯基中 C═O 键的伸缩振动吸收峰,波数较低位置是氮原子所连接着的 C═O 键的伸缩振动吸收峰.

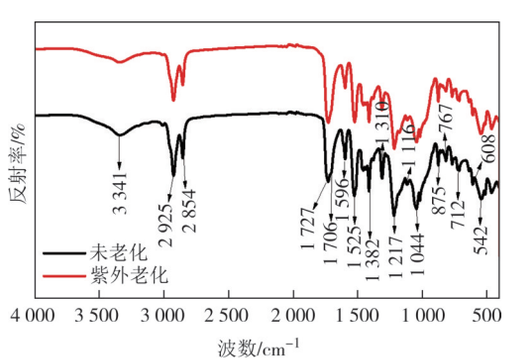


图 9 聚氨酯胶结料紫外老化前后光谱对照

Fig. 9 Spectral comparison of polyurethane binder before and after UV aging

由图9可知,相较于老化前,紫外老化后 3 341 cm^{-1} 处峰形变窄,强度变小,主要原因是氮原子以单键或双键的方式结合,但是其总量不变,羟基的积累量增多,从而导致此处耦合的峰形变窄.1 596 cm^{-1} 处吸收峰有所减弱,主要原因是在紫外光的照射下,苯环发生氧化反应,聚氨酯分子上的一部分苯环转化成醌式或偶氮结构,这两种基团结构容易导致样品表面产生色变,逐渐变黄.通过光谱图可以明显看出 1 217 cm^{-1} 和 1 116 cm^{-1} 两处振动峰强度有所减弱,主要原因是聚氨酯分子中的硬链段 C═O 键发生了断裂.此外,由 1 727 cm^{-1} 和 1 706 cm^{-1} 的变化可知,高波数和低波数的振动峰强度均有所提高,说明老化后有 C═O 键生成.

聚氨酯胶结料在不同老化条件下的光谱对照如图 10 所示.由于热氧老化条件下得到的光谱图和未老化时的光谱图几乎重合,因此,本节重点分析水热老化条件下得到的光谱图.由图 10 可知,与紫外老化相似,水热老化后 3 341 cm^{-1} 处峰形变窄,强度变

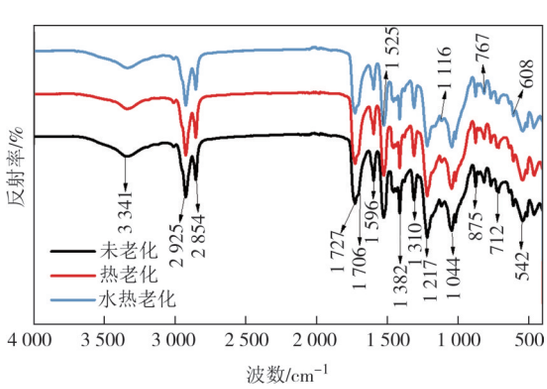


图 10 聚氨酯胶结料在不同老化条件下的光谱对照

Fig.10 Spectral comparison of polyurethane binder under different aging conditions

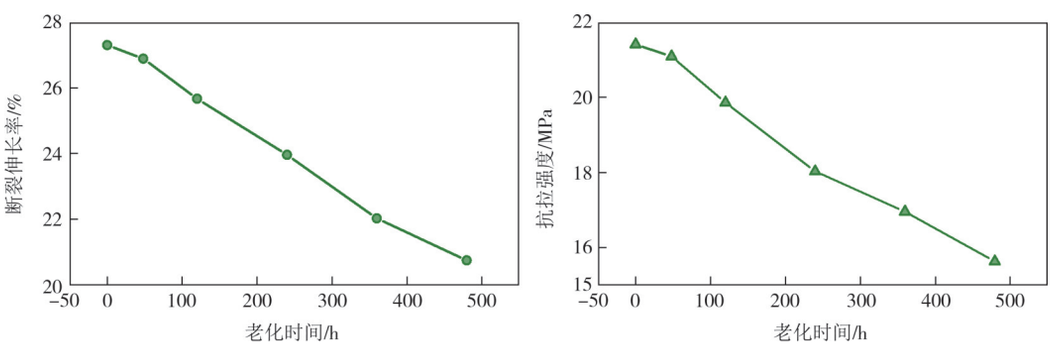
小,1 727 cm^{-1}和1 706 cm^{-1}这两个位置的峰强均有所提高,表明水热老化后有C═O生成.1 596 cm^{-1}处吸收峰有所减弱,主要是由于在热、水和氧气作用下,苯环发生氧化反应,1 217 cm^{-1}和1 116 cm^{-1}处峰强均有所减弱,主要是聚氨酯分子中的硬链段C—O键断裂所造成.

2.3.2　老化对聚氨酯胶结料力学性能的影响

1)　抗拉强度和断裂伸长率

紫外老化对聚氨酯胶结料力学性能的影响如图11所示.由图11可知,聚氨酯胶结料的断裂伸长率和抗拉强度均随着紫外老化龄期的延长而不断下降.其中,在老化前48 h内,断裂伸长率和抗拉强度的下降速率较慢,随后下降速率骤增.其抗拉强度和断裂伸长率的下降速率又分别在240 h和360 h后变缓,在老化480 h后,断裂伸长率和抗拉强度分别降至20.75%和15.63 MPa,与老化前相比下降了23.99%和27.0%.

聚氨酯胶结料的抗拉强度在前48 h内的下降速率低于后期抗拉强度的下降速率,主要是由于在升温的影响下,聚氨酯胶结料会发生后固化,提高聚氨酯胶结料的抗拉强度,然而紫外老化对抗拉强度的削弱作用远大于后固化而增加的抗拉强度,因此总体呈现下降趋势.此外,在后固化完成后,紫外老化是影响聚氨酯胶结料的抗拉强度的主要因素,其老化速率加快,抗拉强度下降速率也随之加快.并且,在紫外老化过程中,聚氨酯胶结料分子内部的C—O、C—N键断裂,生成了大量的—OH—、—NH—,使聚氨酯脆化,从而断裂伸长率下降.

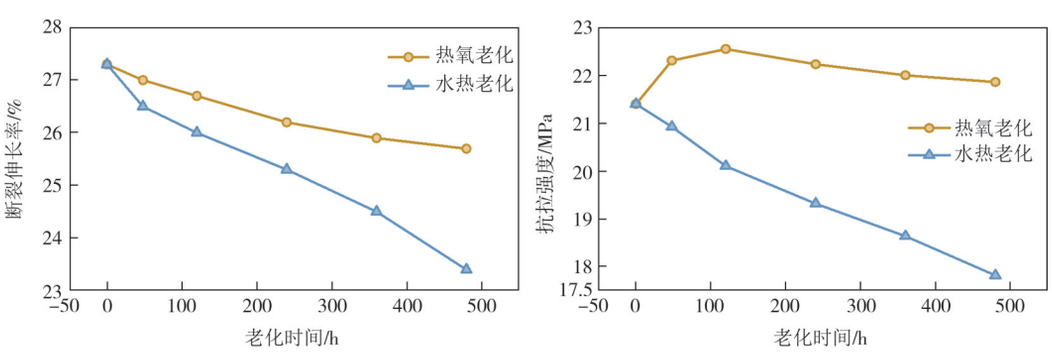


(a)断裂伸长率与紫外老化时间关系　　(b)抗拉强度与紫外老化时间关系

图11　紫外老化对聚氨酯胶结料断裂伸长率和抗拉强度的影响

Fig. 11　Effect of UV aging on the elongation at break and tensile strength of polyurethane binder

热氧老化和水热老化对聚氨酯胶结料断裂伸长率和抗拉强度的影响如图12所示.由图12(a)可知,在热氧老化和水热老化作用下,聚氨酯胶结料的断裂伸长率均随着老化时间的延长不断下降.并且,相较于热氧老化,水热老化对断裂伸长率的影响更大.其中,在老化480 h后,热氧老化的断裂伸长率较老化前下降了5.86%,而水热老化的断裂伸长率则下降了14.28%,是热氧老化下降量的2.44倍.



(a)断裂伸长率与老化时间之间的关系　　(b)抗拉强度与老化时间之间的关系

图12　热氧老化和水热老化对聚氨酯胶结料断裂伸长率和抗拉强度的影响

Fig.12　Effects of thermal oxygen aging and hydrothermal aging on the elongation at break and tensile strength of polyurethane binder

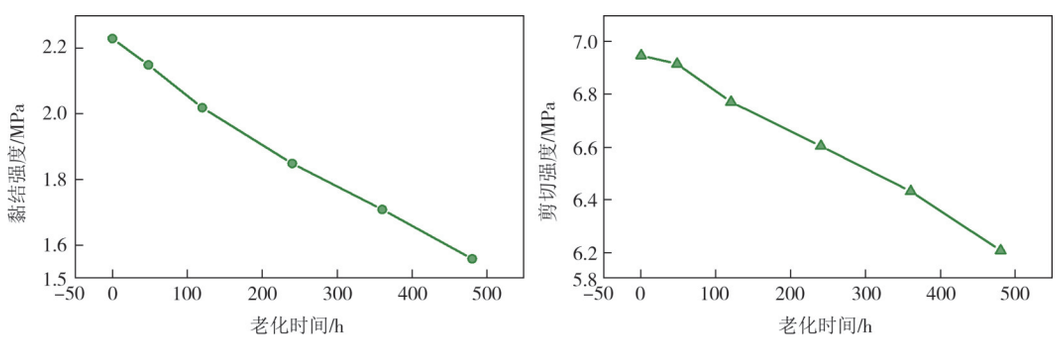
图12(b)为抗拉强度与老化时间之间的关系,可知,在热氧老化作用下,聚氨酯胶结料的抗拉强度先增大后减小,而在水热老化作用下,聚氨酯胶结料的抗拉强度一直呈下降趋势.其中,在热氧老化作用

下,前120 h内其抗拉强度随老化时间的延长不断提高,且在老化120 h时,其抗拉强度增长了5.37%,随后其抗拉强度随着老化时间的延长不断降低,在老化480 h时其抗拉强度下降了3.06%.然而,相较于老化前的抗拉强度仍略有所增长,主要是由于聚氨酯胶结料在常温固化时,其固化不完全,而在高温作用下,聚氨酯胶结料会发生后固化,从而改善了聚氨酯抗拉性能.其中,在高温作用100 h后,聚氨酯胶结料固化完全,抗拉强度达到最大值,但后续持续的高温降低了其抗拉性能.此外,在水热老化作用下,前100 h内聚氨酯胶结料的抗拉强度下降速率较快,随后其强度下降速率较慢.并且在前100 h内,高温会使聚氨酯胶结料继续固化,其抗拉强度会提高,但在水和高温的耦合作用下,会加快聚氨酯胶结料的老化速率,其抗拉强度会降低.因此,聚氨酯抗拉强度的降低速率大于其后固化强度的增长速率,总体呈现下降趋势.而在水热老化100 h后,聚氨酯胶结料已经固化完全,水和高温只会不断削弱其抗拉强度,但此时聚氨酯固化完全,达到最大抗拉强度,导致强度下降速率变慢.

2) 黏结强度与剪切强度

紫外老化对聚氨酯胶结料黏结强度和剪切强度的影响如图13所示.由图13可知,相较于老化前,紫外老化480 h后,聚氨酯胶结料的黏结强度和剪切强度分别下降了26.92%和30.04%.其中,在紫外老化的作用下,聚氨酯胶结料的黏结强度保持均匀下降,下降比例较剪切强度更大,即紫外老化对聚氨酯胶结料的黏结强度的影响更大.

图13(b)为聚氨酯胶结料剪切强度与紫外老化时间关系,可知,聚氨酯剪切强度在老化48 h内的老化速率慢于48 h后的老化速率,主要是由于剪切构件在标准条件下养护时,还未完全交联成网状结构,而老化前期温度较高,在高温影响下促进了聚氨酯胶结料进一步后固化,提高其交联程度,有利于强度的提高.然而聚氨酯胶结料在高温条件下对剪切强度的提高比在紫外老化作用下下降的强度要低,因此,剪切强度整体呈现下降趋势.主要是聚氨酯胶结料在紫外线作用下主要发生两种化学键的断裂:一种是N—C键断裂,分别形成氨基自由基以及烷基自由基,释放出CO_2;另一种是C—O键断裂,分别形成烷氧基自由基以及氨基甲酰基自由基,而氨基甲酰自由基会进一步分解,形成氨基自由基和CO_2[14].因此聚氨酯分子链中化学键的断裂使分子量减小,聚氨酯的强度也会随之降低.



(a)黏结强度与紫外老化时间关系 (b)剪切强度与紫外老化时间关系

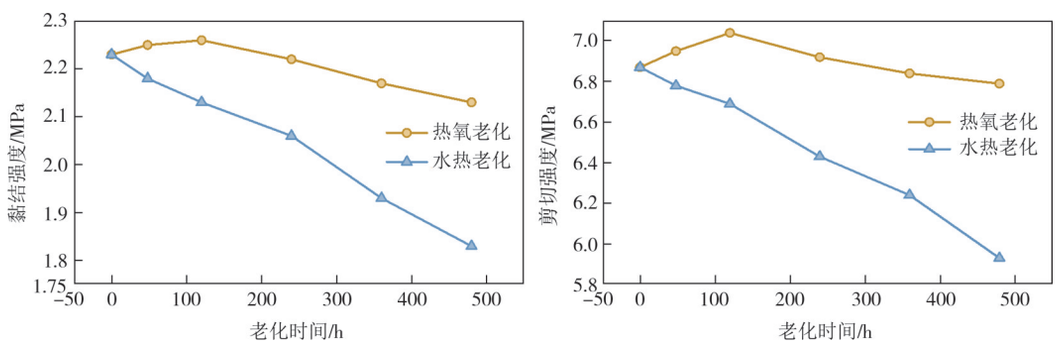
图13 紫外老化对聚氨酯胶结料黏结强度和剪切强度的影响

Fig.13 Influence of UV aging on bonding strength and shear strength of polyurethane binder

热氧老化和水热老化对聚氨酯胶结料黏结强度和剪切强度的影响如图14所示.在热氧老化作用下,聚氨酯胶结料的黏结强度和剪切强度在前100 h内均呈现上升趋势,100 h后两者均下降.而在水热老化作用下,聚氨酯胶结料的黏结强度在老化240 h内下降的速率较慢,240 h后下降较快.相较于热氧老化,水热老化的剪切强度下降速率更快,老化480 h后聚氨酯胶结料的黏结强度和剪切强度下降比例分别为热氧老化的4.01倍和8.95倍.

在未老化时聚氨酯胶结料的黏结强度和剪切强度均未达到峰值,主要是由于聚氨酯胶结料没有完全固化,交联度较低.在75 ℃的热氧老化环境中,前120 h有助于聚氨酯的后固化,提高其交联程度,形成网状结构,因而聚氨酯胶结料的黏结强度和剪切强度在老化前期均有不同程度的提高.在老化后期,聚氨酯胶结料已经完全固化,其强度不会再提高,相反,随着老化时间的延长,热氧老化会破坏分子间的范德瓦耳斯力和氢键,从而降低聚氨酯胶结料的强

度和性能.然而,在水热耦合作用下,其黏结强度和剪切强度均有不同程度的下降.其中,老化前期聚氨酯的强度和性能并没有提高,反而略有下降.主要是由于聚氨酯在进行后固化的同时,高温情况下突然浸水降温这一过程会产生较大的温度应力.水分子不仅会破坏聚氨酯胶结料分子间的氢键、化学键以及次价键,对其产生降解作用或者增塑作用,而且由于水分子结构很小,其极性大,能够破坏聚氨酯与砂浆试块接触界面的氢键,还会引起界面产生内应力,降低聚氨酯胶结料抵抗外界变形的能力,从而导致更早脱落.同时水还会渗入聚氨酯胶结料的孔隙中,干扰了初始相对平衡的聚氨酯胶结料网络分子结构增加网络间的自由体积,导致交联密度的下降,其强度的下降速率大于其后固化过程中的强度增长的速率,整体强度呈现下降趋势.此外,在实际环境中,由于光、氧、水、热等多因素的耦合作用,聚氨酯胶结料的过早破坏可能会被引发,多环境因素共同作用的复杂场景在下一步研究中将会被着重考虑.



(a)黏结强度与老化时间关系　　(b)剪切强度与老化时间关系

图 14　热氧老化和水热老化对聚氨酯胶结料黏结强度和剪切强度的影响

Fig. 14　Effect of thermal oxygen aging and hydrothermal aging on the bonding strength and shear strength of polyurethane binder

3　结 论

本文对聚氨酯胶结料老化前后的力学性能和微观特性进行分析,用于揭示聚氨酯材料的过早破坏机制,得出结论如下:

1)在路面施工过程中,应尽量保证水泥路面的含水率低于4%,降雨后干燥 24 h左右便可继续施工,工期紧张时可以采用大功率落地式工业电风扇或者红外加热车等降低路面含水率,以确保聚氨酯胶结料的施工质量.

2)相较于老化前,热氧老化后聚氨酯胶结料的微观形貌并未发生明显变化,两者均未出现微裂纹,而水热老化后聚氨酯胶结料的内部出现了一些蜂窝,紫外老化聚氨酯胶结料的内部也出现了裂纹.

3)紫外老化对强度的削弱作用远大于后固化而增加的强度,在后固化完成后,紫外老化是影响聚氨酯的抗拉强度的主要因素,其老化速率加快,抗拉强度下降速率也随之加快.

4)在老化480 h后,热氧老化的断裂伸长率比未老化时下降了5.86%,而水热老化的断裂伸长率则下降了14.28%,是热氧老化下降量的2.44倍.

5)相较于热氧老化,水热老化的剪切强度下降速率更快,老化480 h后聚氨酯胶结料的黏结强度和剪切强度下降比例分别为热氧老化的4.01倍和8.95倍.

参考文献

[1]　王荣伟, 胡占红, 石家磊, 等. 高分子聚合物混凝土铺装材料的开发及路用性能检测评价[J]. 筑路机械与施工机械化, 2018, 35(10): 39-42.
WANG R W, HU Z H, SHI J L, et al. Development and pavement performance evaluation of paving materials with high molecular polymer [J]. Road Machinery & Construction Mechanization, 2018, 35(10): 39-42. (in Chinese)

[2]　JI H D, HE D P, LI B, et al. Evaluation of rheological and anti-aging properties of TPU/nano-TiO_2 composite-modified asphalt binder[J]. Materials, 2022, 15(9): 3000.

[3]　徐培林, 张淑琴. 聚氨酯材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
XU P L, ZHANG S Q. Handbook of polyurethane materials[M].

Beijing:Chemical Industry Press,2002.(in Chinese)

[4] 李添帅,陆国阳,王大为,等. 高性能聚氨酯透水混合料关键性能研究[J]. 中国公路学报,2019,32(4):158-169.
LI T S, LU G Y, WANG D W, et al. Key properties of high-performance polyurethane bounded pervious mixture[J]. China Journal of Highway and Transport, 2019, 32(4): 158-169.(in Chinese)

[5] 姚培培,李琛,肖生苓. 紫外老化对聚苯乙烯泡沫性能的影响[J]. 化工学报,2014,65(11):4620-4626.
YAO P P, LI C, XIAO S L. Effect of ultraviolet aging on properties and structure of polystyrene[J]. CIESC Journal,2014, 65(11):4620-4626.(in Chinese)

[6] 谭忆秋,王佳妮,冯中良,等. 沥青结合料紫外老化机理[J]. 中国公路学报,2008,21(1):19-24.
TAN Y Q, WANG J N, FENG Z L, et al. Ultraviolet aging mechanism of asphalt binder[J]. China Journal of Highway and Transport,2008,21(1):19-24.(in Chinese)

[7] WOO R,ZHU H,LEUNG C,et al. Environmental degradation of epoxy-organoclay nanocomposites due to UV exposure: part Ⅱ residual mechanical properties[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(9): 2149-2155.

[8] 洪斌, 陆国阳, 高峻凌, 等.路用聚氨酯胶结料的抗紫外老化性能[J].中国公路学报, 2020, 33(10): 240-253.
HONG B, LU G Y, GAO J L, et al. Anti-ultraviolet aging performance of polyurethane binders used in roads[J]. China Journal of Highway and Transport, 2020, 33(10): 240-253.(in Chinese)

[9] MA W B, HU C, GUO S C, et al. Flexural and shear bond performance of polyurethane-mortar interface under micro- and macroscale[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2019, 31(7):04019105.

[10] HUANG G, YANG T H, HE Z Y, et al. Polyurethane as a modifier for road asphalt:a literature review[J]. Construction and Building Materials,2022,356:129058.

[11] ZHANG Y,ZHENG J,MA W L,et al. Wide-temperature-range and anti-aging self-healing polyurethane enabled by dual cooperative cross-linking strategy[J]. Express Polymer Letters, 2023,17(3):252-267.

[12] JIA M, SHA A M, JIANG W, et al. Adhesion, rheology and temperature-adjusting performance of polyurethane-based solid - solid phase change asphalt mastics subjected to laboratory aging [J]. Materials and Structures,2023,56(3):57.

[13] 胡瑞宣. 新型含氟二元醇的合成及其改性水性聚氨酯制备与性能研究[D]. 太原:中北大学,2022.
HU R X. Synthesis of novel fluorine-containing diols and preparation and properties of modified waterborne polyurethane [D]. Taiyuan:North University of China,2022.(in Chinese)

[14] 季宝,许毅,翟现明. 聚氨酯材料的降解机理及其稳定剂[J]. 聚氨酯工业,2008,23(6):39-42.
JI B, XU Y, ZHAI X M. The mechanism of polyurethane degradation and the stabilizers[J]. Polyurethane Industry,2008, 23(6):39-42.(in Chinese)