

# NCO 含量对聚氨酯混合料 抗水损害性能的影响

田新伟<sup>1</sup>, 吴海兵<sup>2</sup>, 余沛东<sup>2</sup>, 张 均<sup>3,4\*</sup>, 姜志国<sup>1,4</sup>

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 宁波招商公路交通科技有限公司, 浙江 宁波 315105; 3. 惠州北化工产学研基地有限公司, 广东 惠州 516081; 4. 北京化工大学高新技术研究院, 北京 100029)

**摘要:**为提高聚氨酯(PU)混合料在路面工程中的使用寿命,以聚醚多元醇(PPG1000)和改性二苯基甲烷二异氰酸酯(MM-103C)为主要原料,制备了不同异氰酸酯基(NCO)质量分数的PU胶黏剂,并与AC-13级配骨料拌和得到PU混合料。通过黏度、表干时间测试,研究了PU胶黏剂的工艺性能;通过马歇尔稳定性、劈裂强度和肯塔堡飞散测试,研究了PU混合料抗水损害性能。结果表明,25℃时PU胶黏剂表干时间小于30 min,PU混合料固化速度快;浸水马歇尔稳定性与标准马歇尔稳定性均高于28 kN;随着NCO质量分数的增加,冻融劈裂强度比先增加后减低,最高为94.1%;肯塔堡飞散损失率随NCO质量分数的增加呈现先降低后增加的趋势,标准飞散及浸水飞散损失率都小于13%,两者相差的最大值与最小值分别为6.09%和0.7%。

**关键词:**聚氨酯;混合料;NCO含量;抗水损害性能;稳定性

**中图分类号:**TQ323.8;U416.217

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2023)07-0188-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.07.035

## Effect of NCO content on water damage resistance of polyurethane mixture

TIAN Xin-wei<sup>1</sup>, WU Hai-bing<sup>2</sup>, YU Pei-dong<sup>2</sup>, ZHANG Jun<sup>3,4\*</sup>, JIANG Zhi-guo<sup>1,4</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Ningbo Merchants Expressway Traffic Technology Co., Ltd., Ningbo 315105, China; 3. Huizhou BUCT Production, Learning and Research Base Co., Ltd., Huizhou 516081, China; 4. High-Tech Research Institute, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** In order to improve the service life of polyurethane mixture in pavement engineering, polyurethane binders with different contents of isocyanate group (NCO) are prepared with polyether polyol (PPG1000) and modified diphenylmethane diisocyanate (MM-103C) as main raw materials, and mixed with AC-13 graded aggregate to obtain polyurethane mixture. The process performance of polyurethane binder is studied through viscosity and tack-free time testing. The water damage resistance of polyurethane mixture is evaluated through Marshall stability, splitting strength and Cantabro dispersion testing. It is found that the tack-free time of polyurethane binder is less than 30 minutes at 25℃. Polyurethane mixture cures fast, and both its immersed Marshall stability and standard Marshall stability are higher than 28 kN. With the increasing NCO content in polyurethane mixture, the ratio of splitting strength before and after freeze-thaw increases firstly and decreases then, with the maximum value at 94.1%. While Cantabro loss of polyurethane mixture decreases firstly and increases then with the increasing NCO content. Both the standard and immersion Cantabro loss are less than 13%, and the maximum and minimum differences between the standard and immersion Cantabro loss are 6.09% and 0.7%, respectively.

**Key words:** polyurethane; mixture; NCO content; water damage resistance; stability

聚氨酯(PU)胶黏剂由多元醇与异氰酸酯反应生成,其分子结构中含有异氰酸酯(NCO)和氨基甲酸酯(—NHCOO—)等极性基团,这些基团能够与含有活泼氢的材料形成共价键或氢键,从而达到粘结的效果<sup>[1-2]</sup>。由于具有良好的高低温性能、耐疲劳性能、耐水性和耐化学药品性能<sup>[3-4]</sup>,PU胶黏剂在道路灌缝、坑槽修补和新建路面铺装等道路工程领域受到越来越多的关注<sup>[5]</sup>。

PU混合料由PU胶黏剂与集料混合而成,其耐久性、高温稳定性和水稳定性等路用性能均优于传统沥青混合料<sup>[6]</sup>。王火明等<sup>[7]</sup>研究多孔PU混合料的强度和路用性能发现,胶量、孔隙率大小和碎石形状对强度起决定性作用;当胶量为4%~6%、碎石针片状颗粒质量分数不超过5%时,抗压强度和路用性能较好。孙明鑫等<sup>[8]</sup>使用单组分PU制备的混合料具有良好的高温稳定性、低温抗裂性和耐湿性。

收稿日期:2022-08-14;修回日期:2023-05-09

作者简介:田新伟(1998-),男,硕士研究生,研究方向为聚氨酯材料,2317755897@qq.com;张均(1982-),男,博士,助理研究员,研究方向为聚氨酯材料,通讯联系人,zhangjuncl@buct.edu.cn。

Lin等<sup>[9]</sup>对比了PU混合料与沥青混合料,结果表明,PU混合料疲劳寿命延长了一个数量级。Sun等<sup>[10]</sup>对比了PU混合料与沥青玛蹄脂碎石混合料(SMA)性能差异,研究发现,PU混合料的动态稳定性和弯曲应变是SMA的7.5倍和2.3倍。

NCO质量分数是影响PU材料使用性能的一个重要因素<sup>[11]</sup>。目前,尚没有发现关于NCO质量分数对PU混合料抗水损害性能的报道。因此,笔者制备了系列NCO质量分数的PU胶黏剂,通过马歇尔稳定度、劈裂强度和肯塔堡飞散测试,研究了NCO质量分数对PU混合料抗水损害性能的影响。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

改性二苯基甲烷二异氰酸酯(MM-103C),工业级,德国巴斯夫公司生产;聚醚多元醇(PPG1000),工业级,山东蓝星东大有限公司生产;固化剂(Q201),工业级,北京北化工程技术有限公司生产;乙酸乙酯,分析纯,国药集团化学试剂北京有限公司生产。玄武岩(10~15 mm、5~10 mm、0~5 mm)、矿粉(0.075 mm),工业级,石家庄德泽矿产品有限公司生产。

### 1.2 仪器与设备

数显电热套(ZNHW),上海力辰邦西仪器科技有限公司生产;电子天平(UTP-313),上海花潮电器有限公司生产;旋转黏度计(NDJ-5S),山海平轩科学仪器有限公司生产;电热鼓风干燥箱(DHG-9053A),上海一恒科学仪器有限公司生产;马歇尔稳定度试验仪(FY-3A),北京中科建仪电子科技有限公司生产;沥青混合料劈裂试验仪(SYD-0716),河北恒测仪器设备有限公司生产;马歇尔电动击实仪(ZMJ-IIA),河北昊祥仪器有限公司生产;洛杉矶磨耗试验机(LHFS-2S),北京中科路建仪器设备有限公司生产。

### 1.3 样品制备

#### 1.3.1 PU胶黏剂

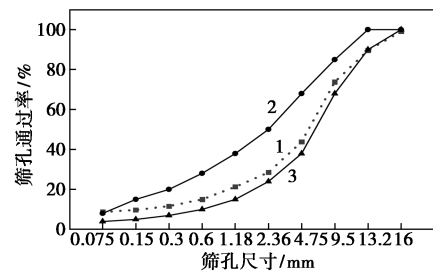
定量称取PPG1000于三口烧瓶中,在110℃、-0.095 MPa条件下脱水2 h,然后降温至55℃,计量加入MM-103C,继续升温,在温度为80~85℃条件下反应3 h,降温至50℃计量加入Q201,继续搅拌30 min,降温至25℃,加入乙酸乙酯,搅拌均匀,出料,得到单组分PU胶黏剂。所得PU胶黏剂NCO质量分数分别为7%、9%、11%、13%和15%。

#### 1.3.2 PU混合料

将称量好的玄武岩集料(矿粉除外)置于搅拌机中搅拌30 s,混合均匀后,加入混合料质量分数为5%的PU胶黏剂,搅拌1 min,而后计量加入矿粉,继续搅拌30 s得到PU混合料。将PU混合料置于模具中,参照JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》T 0702—2011中的方法,正反两面各击实50次,静置10 min后脱模得到马歇尔试件。

#### 1.3.3 PU混合料配合比设计

目前,在国内常规路面结构层设计中,上面层多数采用密实级配AC-13<sup>[12]</sup>。因此,本实验中设计PU混合料的矿料级配为AC-13,级配曲线如图1所示。



1—矿料级配曲线;2—AC-13 上限曲线;3—AC-13 下限曲线

图1 矿料级配曲线

### 1.4 测试表征

#### 1.4.1 黏度

根据GB/T 2794—2013中所述方法进行测试,使用旋转黏度计测试PU胶黏剂在5、25℃和50℃时的黏度。

#### 1.4.2 表干时间

根据GB/T 13477.5—2002中所述的方法进行测试,采用指尖接触法,测试温度为5、25℃和50℃,记录PU胶黏剂涂膜后至不粘附在手指上所经历的时间。

#### 1.4.3 马歇尔稳定度

按照JTG E20—2011(T 0709—2011)并采用FY-3A型马歇尔稳定度试验仪进行测试,每组样块测试3个。标准马歇尔稳定度:将击实后的马歇尔试件在常温(30℃)干燥条件下放置2 h,然后进行测试;浸水马歇尔稳定度:将击实后的马歇尔试件置于30℃温水中48 h,然后取出进行测试。

#### 1.4.4 冻融劈裂试验

根据JTG E20—2011(T 0716—2011)进行测试。

### 1.4.5 肯塔堡飞散

根据 JTG E20—2011(T 0733—2011)进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NCO 质量分数对 PU 胶黏剂黏度的影响

PU 胶黏剂的黏度对施工和易性影响显著。黏度过大,与碎石骨料拌合困难,施工和易性差;黏度过小,施工和易性好,但胶黏剂在碎石骨料表面较难粘附,容易产生离析。不同 NCO 质量分数 PU 胶黏剂的黏度如图 2 所示。

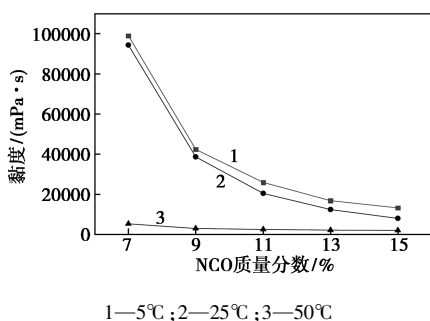


图 2 不同 NCO 质量分数胶黏剂的黏度

由图 2 可知,PU 胶黏剂黏度随 NCO 质量分数的增加逐渐减小,且在相同 NCO 质量分数条件下,黏度随温度的升高而降低。PU 胶黏剂包含 2 个组分:一是端基为 NCO 基团的预聚物;二是游离 MM-103C 单体,前者分子质量大于后者分子质量。因此,随着 NCO 质量分数的增大,PU 胶黏剂中游离 MM-103C 单体增多,体系平均分子质量减小,表现为黏度减低<sup>[13]</sup>。此外,温度升高,使得分子链运动能力增大,也会导致体系黏度降低。

### 2.2 NCO 质量分数对 PU 胶黏剂表干时间的影响

表干时间是评价胶黏剂固化速度的一个重要依据。NCO 质量分数对 PU 胶黏剂表干时间的影响如图 3 所示。

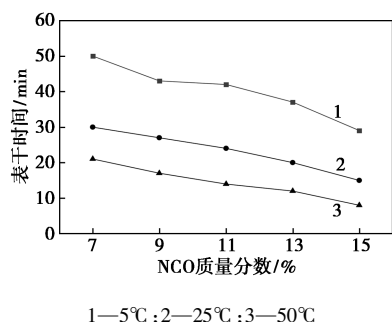


图 3 不同 NCO 质量分数 PU 胶黏剂的表干时间

由图 3 可知,相同温度条件下,PU 胶黏剂的表干时间随 NCO 质量分数的增加而降低,这是由于

NCO 基团为高度不饱和键,具有非常活泼的化学性质<sup>[14]</sup>,可以提供与—OH 反应的活性位点。因此,PU 胶黏剂 NCO 质量分数越高,活性位点越丰富,其与—OH 等活性基团的反应也会加快,固化速度升高,表现为表干时间降低。此外,由图 3 还可以看出,随着温度升高,相同 NCO 质量分数的 PU 胶黏剂表干时间明显降低,表明—NCO 与—OH 的反应速度受温度的影响较大,温度升高,加剧反应分子基团间的运动,彼此间碰撞的机会大大增加,反应速度加快,导致表干时间缩短。

### 2.3 NCO 质量分数对 PU 混合料马歇尔稳定度的影响

采用标准马歇尔试验与浸水马歇尔试验,研究了 PU 混合料马歇尔稳定度随 PU 胶黏剂 NCO 质量分数的变化情况,结果如图 4 所示。

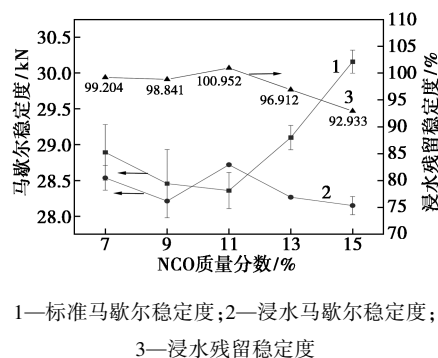
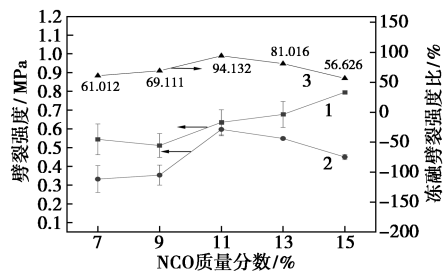


图 4 不同 NCO 质量分数混合料的马歇尔稳定度

由图 4 可知,标准马歇尔稳定度和浸水马歇尔稳定度都大于 28 kN,远远高于普通沥青混合料 8 kN 的马歇尔稳定度<sup>[15]</sup>,而且,标准马歇尔稳定度和浸水马歇尔稳定度差异很小,最大值与最小值相差 0.2~2 kN,浸水残留稳定度均大于 92%,表明 PU 混合料具有良好的抗水损害性能。当 NCO 质量分数由 11% 增加至 15% 时,浸水残留稳定度逐渐减小,但仍高于 92%,这是由于 NCO 质量分数过高时,极性基团增多,氢键含量增加,一方面提高了交联密度,使得 PU 混合料在空气中固化后的强度增大;但另一方面极性基团的增加提高了胶黏剂亲水性能,使得 PU 混合料受水影响较大,两方面因素导致浸水残留稳定度随 NCO 质量分数增加而减小。

### 2.4 NCO 质量分数对 PU 混合料劈裂强度的影响

PU 混合料经过冻融后,水的冷冻膨胀会对 PU 胶膜产生破坏,因此冻融前后的劈裂强度能够反应混合料低温抗裂性及抗水损害能力。不同 NCO 质量分数混合料的冻融劈裂试验结果如图 5 所示。



1—冻融前劈裂强度;2—冻融后劈裂强度;3—冻融劈裂强度比

图5 不同NCO质量分数混合料的劈裂强度

从图5可知,随着NCO质量分数的增加,马歇尔试件冻融前劈裂强度呈逐步增加的趋势,从0.51 MPa增加至0.80 MPa;然而,冻融后劈裂强度却出现了先增加后减小的趋势,最大值为0.60 MPa。同时,冻融劈裂强度比呈先增加后降低的趋势,只有NCO质量分数为11%和13%时,马歇尔试块的劈裂强度比大于规范规定不少于80%的要求<sup>[15]</sup>。这是因为随着NCO质量分数的提高,硬段含量增加,氢键化程度增加,分子链中交联点增加<sup>[16]</sup>,粘结性能得到提高,导致冻融前后劈裂强度

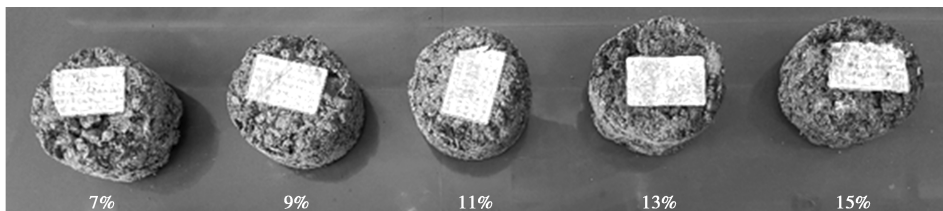
不断上升。然而当NCO质量分数超过11%时,极性基团增多,极性基团的增加提高了胶黏剂的亲水性能,进入PU胶膜内的水分子增多,降低了PU混合料冻融条件下的内聚粘结性能<sup>[17]</sup>,导致冻融后劈裂强度不再上升,冻融劈裂强度比逐渐减低。

## 2.5 NCO质量分数对PU混合料飞散损失率的影响

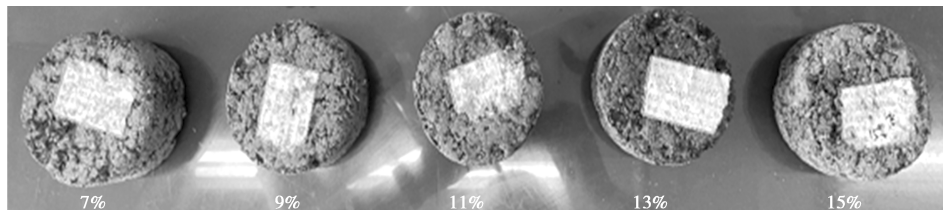
飞散损失率可以用来评价PU混合料的抗松散能力和水稳定性。不同NCO质量分数的马歇尔试件飞散实验结果如表1所示,飞散后的形貌照片如图6所示。

表1 不同NCO质量分数的马歇尔试件飞散结果

NCO质量分数/%	标准飞散损失率/%	浸水飞散损失率/%
7	3.45	5.17
9	3.32	4.06
11	2.86	3.56
13	11.04	12.15
15	6.86	12.95



(a) 浸水飞散损失



(b) 标准飞散损失

图6 不同NCO含量的马歇尔试块经飞散后的形貌

由表1可知,随着NCO质量分数的增加,马歇尔试块标准飞散损失率和浸水飞散损失率呈先减小后增大的变化趋势,当NCO质量分数为11%时,标准飞散损失率和浸水飞散损失率达到最小值,分别为2.86%和3.56%;NCO质量分数由7%增加至11%时,标准飞散损失率和浸水飞散损失率减小程度不大,两者的最大值与最小值差值分别为0.59%和1.61%;而NCO质量分数由11%增加至15%时,标准飞散损失率和浸水飞散损失率增加明显,两者的最大值与最小值差值分别为4.00%和9.39%,表

明NCO质量分数过高,不利于提高PU混合料抗水损害性能。此外,马歇尔试块浸水飞散损失率均大于其标准飞散损失率,但整体小于热补沥青混合料损失率不超过15%的技术指标<sup>[15]</sup>,且飞散后的形貌照片可知,飞散后的马歇尔试块均较完整,表明PU混合料抗水损害性能优于热补沥青混合料。

## 3 结论

(1)随着NCO质量分数的增加,标准及浸水马歇尔稳定度几乎不变,均大于28 kN,浸水残留稳定

度先增大后减小,最高为 101.0%,最低为 92.9%,表明 NCO 质量分数对 PU 混合料稳定度影响不大。

(2) PU 混合料的冻融前后的劈裂强度受 NCO 质量分数的影响较大,随着 NCO 质量分数的增加,冻融前劈裂强度由 0.51 MPa 增大至 0.80 MPa,而冻融后劈裂强度及冻融劈裂强度比则先增加后减小,最大值分别为 0.60 MPa 和 94.1%。

(3) 随着 NCO 质量分数的增加,马歇尔试块标准飞散损失率和浸水飞散损失率呈先减小后增大的变化趋势,当 NCO 质量分数为 11% 时,标准飞散损失率和浸水飞散损失率最小,均不超过 5%,而且二者相差仅 0.7%。综合来看,NCO 质量分数为 11% 时,PU 混合料的抗水损害性能最好。

### 参考文献

- [1] 朱俊.聚氨酯胶粘剂主要应用领域现状及发展趋势[J].化学工业,2013,31(11):34-38.
- [2] 韩红青.聚氨酯胶粘剂的研究及改性现状[J].聚氨酯工业,2012,27(6):5-8.
- [3] 郭安儒,张赛,宋体杰,等.国内聚氨酯胶黏剂的应用与研究展望[J].化学与黏合,2019,41(2):129-132.
- [4] 陆波,胡佳伟,王鑫宇.单组分封闭型聚氨酯胶黏剂的制备及性能研究[J].化工新型材料,2021,49(S1):192-195.
- [5] Li X R, Li J, Wang J Y, *et al.* Recent applications and developments of polyurethane materials in pavement engineering[J]. Construction and Building Materials, 2021, 304: 124639.
- [6] 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.
- [7] 王火明,李汝凯,王秀,等.多孔聚氨酯碎石混合料强度及路用性能[J].中国公路学报,2014,27(10):24-31.
- [8] 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.
- [9] Cong L, Wang T J, Tan L, *et al.* Laboratory evaluation on performance of porous polyurethane mixtures and OGFC[J]. Construction and Building Materials, 2018, 169: 436-442.
- [10] Sun M, Bi Y F, Zheng M L, *et al.* Evaluation of a cold-mixed high-performance polyurethane mixture [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2019, 2019: 1-12.
- [11] 李卫凡,邓锋杰,徐少华,等.聚氨酯的研究进展[J].江西化工,2007(3):46-48.
- [12] 张乐乐.聚氨酯改性沥青混合料性能试验研究[J].北方交通,2022(6):55-58.
- [13] 魏柳荷,武金笔,吴林志.单组分聚氨酯密封胶用预聚体的合成及影响因素分析[C].中国聚氨酯工业协会第十七次年会论文集.2014:396-403.
- [14] 樊永伟.反应型聚氨酯胶黏剂的合成及应用[D].大连:大连工业大学,2015.
- [15] 中华人民共和国交通部.JTG F40—2004 公路沥青路面施工技术规范[S].北京:人民交通出版社,2004-09-04:35-36.
- [16] 刘凯,姚明,魏欣,等.异氰酸酯指数对水性聚氨酯弹性膜性能的影响[J].现代化工,2020,40(12):177-180.
- [17] 黎小顺.聚氨酯混合料与沥青混合料路用性能评价对比[J].中外公路,2021,41(3):304-309. ■
- [18] 潘鑫茹,刘均忠,张宏娟,等.共表达 PPK 和 GMAS 全细胞催化合成 L-茶氨酸[J].精细化工,2019,36(9):1827-1832.
- [19] 刘微,姚杨,马萧萧,等.融合表达载体 pET22b-SUMO-FGFR4 的构建及其在大肠杆菌中表达条件的优化[J].吉林大学学报(医学版),2016,42(4):642-647.
- [20] Li Z J, Li F, Cai L, *et al.* One-pot multienzyme synthesis of rare ketoses from glycerol[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(5): 1347-1353.
- [21] Sivaramakrishnan S, Sung J, Ali M, *et al.* Combining single-molecule optical trapping and small-angle X-ray scattering measurements to compute the persistence length of a protein ER/K alpha-helix[J]. Biophysical Journal, 2009, 97(11): 2993-2999.
- [22] Sivaramakrishnan S, Spudich J A. Systematic control of protein interaction using a modular ER/K alpha-helix linker[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, 108(51): 20467-20472.
- [23] 李彬春,张甜,吉亚茹,等. $\alpha$ -L-鼠李糖苷酶以催化活性包涵体形式异源表达及其酶学性质[J].食品科学,2018,39(14):79-84.
- [24] Gourinchas G, Busto E, Killinger M, *et al.* A synthetic biology approach for the transformation of L- $\alpha$ -amino acids to the corresponding enantiopure (R)- or (S)- $\alpha$ -hydroxy acids [J]. Chemical Communications, 2015, 51(14): 2828-2831.
- [25] Zhang Y H P. Substrate channeling and enzyme complexes for biotechnological applications [J]. Biotechnology Advances, 2011, 29(6): 715-725.
- [26] Dewolf W E, Fullin F A, Schramm V L. The catalytic site of AMP nucleosidase. Substrate specificity and pH effects with AMP and formycin 5'-PO<sub>4</sub> [J]. Journal of Biological Chemistry, 1979, 254(21): 10868-10875.
- [27] Kadziola A, Jepsen C H, Johansson E, *et al.* Novel class III phosphoribosyl diphosphate synthase: Structure and properties of the tetrameric, phosphate-activated, non-allosterically inhibited enzyme from *Methanocaldococcus jannaschii* [J]. Journal of Molecular Biology, 2005, 354(4): 815-828. ■

(上接第 187 页)