

桥梁混凝土节段粘结剂的合成与性能

张 鸿¹, 朱本玮², 邝生鲁³

(1. 华中科技大学土木工程与力学学院, 湖北 武汉 430074; 2. 武汉大学资源与环境科学学院, 湖北 武汉 430071; 3. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:通过不同类型环氧树脂复配, 采用复合固化体系和“海岛结构”型增韧剂, 使用聚合物合金技术, 制备出桥梁混凝土节段粘结剂, 固化物呈“海岛结构”微观形貌。对产品的热变形温度、耐久性等进行了研究。性能测试表明: 该产品适用时间长, 早期强度高, 粘结强度高, 热变形温度在 60℃ 以上, 湿热老化性能好, 符合节段粘结剂的技术要求。

关键词: 粘结剂; 桥梁施工; 环氧树脂; 聚合物合金

中图分类号: TQ433.437

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)02-0054-03

Synthesis and properties of epoxy adhesive for precast concrete in segmental bridge construction

ZHANG Hong¹, ZHU Ben-wei², KUANG Sheng-lu³

(1. School of Civil Engineering and Mechanics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;
2. School of Resource and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430071, China;
3. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Epoxy adhesives in precast concrete segmental bridge construction are prepared by epoxy alloy technique. The microcosmic structure is in a “sea-island” pattern. The properties like hot distortion temperature and ageing performance of the products are studied. The results show that the adhesives can meet the technological requirements of structural concretes for long life-time, high early-strength and adhesive strength, thermal distortion temperature of over 60℃, and good aging performance.

Key words: adhesive; bridge construction; epoxy; polymer alloy

桥梁混凝土节段工厂预制、现场悬臂拼装已成为目前大跨度混凝土预应力连续桥梁的先进施工方法^[1-3]。为确保拼装后桥体具有良好的整体性, 需在桥梁混凝土节段拼装过程中在节段间涂刮粘结剂, 使相邻的二个节段粘为一体, 同时在两个节段间起密封作用。目前在大型桥梁工程施工中使用的混凝土节段粘结剂是瑞士 Sika 公司和 Huntsman 公司的产品, 国内还没有成熟的满足节段拼装施工工艺要求的粘结剂。笔者详细研究了粘结剂的配方与工艺, 采用聚合物合金技术, 成功制备了高性能环氧树脂粘结剂。产品性能达到相关技术标准, 并应用于国内某跨海大桥, 取得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

环氧树脂 E51、E44、EL50, 无锡树脂厂; 聚酰胺、酚醛改性胺、改性芳香胺, 惠盛国际贸易(广州)有限公司; 端环氧聚合物增韧剂 QS-BE, 北京金岛奇士

材料有限公司、促进剂 DMP-30, 岳化环氧树脂厂; 稀释剂 692、石英砂、偶联剂 KH550、KH560, 武汉大学有机硅厂; 气相二氧化硅, 沈阳化工厂, 以上材料均为工业级。高速分散机、湿热老化实验箱等。

1.2 原料配比与生产工艺

通过对不同环氧树脂以及固化剂、填料、稀释剂等组分的性能研究, 在掌握了各组分对性能影响的基础上, 确定了粘结剂的基本配比, 见表 1。先将

表 1 粘结剂配比

A 组分		B 组分	
E51 环氧树脂	70 ~ 100	聚酰胺	25 ~ 45
EL50 环氧树脂	0 ~ 30	酚醛改性胺	0 ~ 20
稀释剂	5 ~ 10	改性芳香胺	30 ~ 60
增韧剂	5 ~ 10	石英砂	100 ~ 150
石英砂	100 ~ 150	偶联剂	2 ~ 3
偶联剂	2 ~ 3	气相二氧化硅	3 ~ 6
气相二氧化硅	3 ~ 6	促进剂 DMP-30	1 ~ 3

注: 粘结剂配比为质量比, A/B 两组分质量比为 3:1。

收稿日期: 2008-12-22

作者简介: 张鸿(1965-), 男, 博士, 从事桥梁工程建设施工管理; 邝生鲁(1938-), 男, 教授, 长期从事教学与科研工作, 通讯联系人, 027-87193459, wdzwb2008@163.com。

液体材料投入搅拌釜内搅拌均匀,然后再投入颜料、填料,搅拌均匀,用高速分散机先低速搅拌均匀,再高速分散一定时间,抽样检测合格后出料包装。使用时两组分按一定比例搅拌均匀即可。产品经国家化学建筑材料测试中心检测,技术性能达到国际预应力协会对节段式拼装桥梁粘结剂的要求。

2 结果与讨论

2.1 粘结剂配方的确定

本文确定桥梁节段拼接专用粘结剂的主体树脂为环氧树脂,然后按照桥梁施工环境温度范围将其划分成不同的型号,使其有明确的温度适用范围,因此合成的粘结剂分为3种类型:①快速固化(F型),适用于5~20℃的现场施工温度环境;②中速固化(M型),适用于15~30℃的现场施工温度环境;③慢速固化(S型),适用于25~40℃的现场施工温度环境。

2.1.1 环氧树脂种类对粘结剂性能影响

建筑结构胶一般采用低分子质量的E44和E-51。E44的黏度大,在冬天施工不方便;单独用E51在冬季非常容易结晶。如将2种不同分子量的树脂如E44和E51混在一起,结晶的可能性会大大减少。在M型和F型粘结剂配方时可采用低黏度的双酚A型环氧树脂E44和E51,但双酚A型环氧树脂低温时与胺类固化剂反应性较低,在低温型拼接胶配比中选用高活性的环氧树脂与双酚A类环氧树脂复合。高活性的羟基双酚A型环氧树脂EL50由于其分子结构中含有能催化环氧树脂固化的羟基,可提高双酚A类环氧树脂的反应活性。同时这种环氧树脂黏度低,对黏度大的环氧树脂有较好的稀释性,而且能防止环氧树脂产生结晶。采用不同种类双酚A类树脂复合可以改善树脂冬季结晶性,结果如表2。

表2 环氧树脂组成对结晶温度的影响

树脂类型(组成质量比)	结晶温度/℃
E51	5~10
E51 + E44(50:50)	5
E51 + E44 + EL50(80:20:10)	0
E51 + E44 + EL50(80:20:15)	-5

为了比较2种环氧树脂的活性,进行了以下实验:将环氧树脂与常温固化剂聚酰胺650和低温固化剂T31混合后放入0℃的恒温箱中,观察固化情况。与T31混合后,E51能正常固化,而EL50发生

暴聚;常温固化剂聚酰胺能使EL50正常固化,而与E51混合24h后仍呈液态。

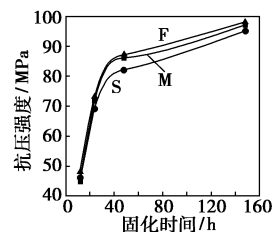
因此不同品种环氧树脂混合可明显降低结晶温度,不仅能够保证拼接胶基体树脂的低温贮存稳定性,而且保障了其强度的增加。

2.1.2 增韧剂

通常双酚A型环氧树脂固化物质地硬脆,韧性较差,如果仅在环氧树脂、固化剂种类、配比方面进行调配是难于满足受动态荷载作用的桥梁对粘结剂较高的技术要求的。经过大量的筛选,采用能与环氧树脂形成“海岛结构”的增韧剂QS-BE。这种增韧剂是由不同柔性链段嵌段而成的带有环氧活性基团的液体聚合物,黏度比所用的环氧树脂低,与环氧树脂相容性好。但在固化后能从固化产物中析出,形成微米尺寸的弹性橡胶颗粒,并均匀地分布在固化物连续相中,将环氧树脂固化物从均相材料变成非均相的多相多组分体系,形成具有“海岛结构”的环氧树脂合金^[4-5]。其中连续相主要为环氧树脂固化物,分散相“岛”主要为增韧剂。分散的增韧剂颗粒既能调动固化物固有的变形耗能的潜力,又能通过自身在固化物破坏过程中拉伸、撕裂、扯断过程而耗能,从而使粘结性能得以大幅度提高^[6-7]。未经增韧的粘结剂其钢-钢粘结抗剪强度只有11MPa,而采用海岛型增韧剂后其强度大幅提高到30MPa以上。

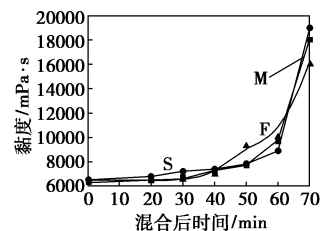
2.1.3 固化体系的确定

粘结剂常在户外使用,使用环境的温度变化大。



配胶温度为适应温度下限

(a) 粘结剂强度



配胶温度为适应温度上限

(b) 粘结剂黏度

图1 粘结剂强度和黏度变化

研究选用 3 种不同性能的常温固化剂(聚酰胺、酚醛改性胺、改性芳香胺)进行复合,以达到粘结剂使用性能中适用时间长与力学性能和早期抗压强度高(24 h 达到 60 MPa)之间矛盾的平衡。3 种固化剂各有特点:聚酰胺固化剂具有较长的适用期,但强度增长慢,24 h 抗压强度低;而酚醛改性胺适用时间短,抗压强度较高;改性芳香胺的适用期较长,24 h 抗压强度较高。从图 1 看出,通过 3 种不同特性固化剂的组合,结构胶的强度增长较快,在固化 12 h 后胶体抗压强度已经达到 40 MPa 以上,24 h 后强度达到 60 MPa 以上,7 d 后强度可达到 80 MPa 以上。而在结构胶适用温度上限,胶体具有较长的适用期,便于进行涂胶施工。

2.2 粘结剂综合技术性能

2.2.1 耐温性能

按 GB 1634 标准进行测量各型号粘结剂的热变形温度(HDT),结果见图 2。可见各型号粘结剂热变形温度均较高,F、M、S 3 种型号的 HDT 分别为 68.0、66.2、64.5℃,能够满足粘结剂的耐温性要求。

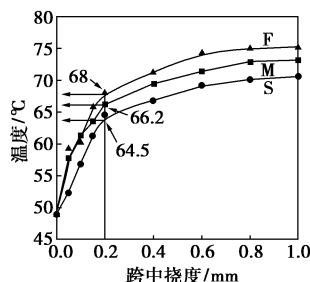


图 2 粘结剂热变形温度

2.2.2 耐久性能

一般认为在大气环境中,湿、热的共同作用是胶粘剂粘结老化的主要原因^[8]。参照 GB 50367 中的湿热老化实验,测试粘结剂在 50℃、98% 相对湿度环境中钢-钢粘结抗剪强度来评价粘结剂的老化性能,以强度下降小于 10% 为合格^[9],结果如表 3。粘结剂在实验初期强度上升,但随着实验的进行其强度逐渐呈下降趋势,总下降程度仍较小。实验初期,基体在热环境中固化程度进一步提高因而强度有一定上升。但随着实验的进行,水分逐渐渗透到树脂基体和树脂-钢粘结界面,因而强度有一定程度的下降。但由于结构胶中采用了经过偶联剂处理的活性填料以及添加了偶联剂,提高了有机-无机界面

的结合力,特别是粘结剂与试件基体间的结合力,减小了水分对界面间的侵蚀,因而总体上结构胶具有良好的耐湿热老化性,可以满足相关技术要求。

表 3 粘结剂湿热老化试验结果

时间/h	粘结强度变化/%			
	1000	1500	2000	2500
F 型	+1.6	-1.2	-2.3	-6.9
M 型	+1.5	-1.3	-3.2	-5.3
S 型	+1.3	-1.4	-3.1	-4.8

3 结语

通过选用不同类型环氧树脂混合,将不同性能的固化剂进行复合构成固化体系,采用“海岛结构”型增韧剂,使用聚合物合金技术,制备与桥梁节段拼接施工相配套的粘结剂,固化物呈“海岛结构”微观形貌。产品技术性能达到国际预应力协会技术标准,并应用于国内某跨海大桥,取得满意的结果。

参考文献

- [1] Moreton A J. Proceedings of the Institution of Civil Engineers: Part 1. Design & Construction[C]. London: Applied Science Publishers, Ltd, 1981: 163 - 177.
- [2] Schutz R J. Epoxy Adhesive in Prestressed and Precast Concrete Bridge Construction[J]. Journal of the American Concrete Institute, 1976, 73: 155 - 159.
- [3] The Goodyear Tire and Rubber Company. Adhesive for concrete and method of preparation: US, 3856741[P]. 1974 - 12 - 24.
- [4] Sun Yishi, Zhao Shiqi, Lin Xiuying, et al. Study on the toughening mechanism of rubber toughened epoxy[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 1986(3): 229 - 234.
- [5] Karger-Kocsis J, Gryshchuk O, Jost N. Toughness response of vinyl ester/epoxy-based thermosets of interpenetrating network structure as a function of the epoxy resin formulation: Effects of the cyclohexylene linkage[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88: 2124 - 2131.
- [6] 孙振华, 罗辉阳, 赵世琦. 橡胶增韧环氧树脂的增韧力学模型[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(2): 1 - 4.
- [7] 三洋化成工業株式会社. 新舊コンクリート打継ぎ用接着剤: 特開: 2000 - 303050[P]. 1999 - 02 - 22.
- [8] Bockenheimer C, Fata D, Possart W. New aspects of aging in epoxy networks: II. Hydrothermal aging[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91: 369 - 377.
- [9] da Silva L F M, Adams R D. The strength of adhesively bonded t-joints[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2002, 22: 311 - 315. ■