

文章编号:1007-9629(2024)06-0514-06

动态二硫键自修复聚氨酯改性沥青的制备和性能

李璐^{1,2,3,*}, 张贤明¹, 郝增恒³

(1. 重庆工商大学 废油资源化技术与装备教育部工程研究中心, 重庆 400067; 2. 重庆水利电力职业技术学院 建筑工程学院, 重庆 402160; 3. 重庆市智翔铺道技术工程有限公司, 重庆 401336)

摘要:为提高沥青路面的长期抗开裂性,开发了一种基于动态二硫键自修复聚氨酯改性沥青.以胱胺二盐酸盐为原料合成了含二硫键的聚氨酯扩链剂(CY-OA),再通过分步共聚合成了二硫键交联聚氨酯弹性体(PU-SS),并与沥青混合得到自修复聚氨酯改性沥青(PSA),研究了PU-SS和PSA的物理化学性能、微观形态和自修复性能.结果表明,PU-SS的掺入提高了沥青的低温抗变形能力,其动态二硫键的自修复机制促进了沥青固有的自修复能力,实现了协同修复.

关键词:动态二硫键;改性沥青;自修复;聚氨酯

中图分类号:TU502

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.06.005

Preparation and Properties of Dynamic Disulfide Bond Self-healing Polyurethane Modified Asphalt

LI Lu^{1,2,3,*}, ZHANG Xianming¹, HAO Zengheng³

(1. Engineering Research Center for Waste Oil Recovery Technology and Equipment, Ministry of Education, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China; 2. College of Architecture and Engineering, Chongqing Water Resources and Electric Engineering College, Chongqing 402160, China; 3. Chongqing Zhixiang Paving Technology Engineering Co., Ltd., Chongqing 401336, China)

Abstract: In order to enhance the long-term resistance to cracking of asphalt pavement, a self-healing polyurethane modified asphalt based on dynamic disulfide bonds was developed. Polyurethane chain extender containing disulfide bonds (CY-OA) was synthesized using cystamine dihydrochloride as raw material, and disulfide bond-crosslinked polyurethane elastomer (PU-SS) was synthesized through stepwise copolymerization. PU-SS was mixed with asphalt to obtain self-healing polyurethane modified asphalt (PSA). The physical and chemical properties, microscopic morphologies, and self-healing properties of PU-SS and PSA were studied. The results show that the addition of PU-SS improves the low-temperature deformation resistance of asphalt. The dynamic disulfide bond self-healing mechanism of PU-SS promotes the inherent self-healing ability of asphalt, achieving synergistic repair.

Key words: dynamic disulfide bond; modified asphalt; self-healing; polyurethane

沥青路面在交通荷载和环境因素的交互作用下容易开裂,这是沥青路面最为常见的病害之一,如不及时修复,将直接影响沥青路面的驾驶舒适性和使用寿命.针对这个问题,研究者们对沥青材料进行了增韧改性研究,在一定程度上提高了沥青路面的抗开裂性,但大多采用加入外援添加剂增韧的方法,改

性效果有限^[1-4].

动态共价键自修复材料发明至今一直是高分子科学领域和智能材料领域的研究热点,将动态共价键自修复技术引入沥青路面铺装材料领域,不仅保留了改性沥青优异的力学性能,还可以利用动态键交联网络的动态交换功能,实现沥青材料的裂纹自

收稿日期:2023-07-20; 修订日期:2023-09-13

基金项目:重庆市教委科学技术研究计划项目(KJZD-K202303802); 重庆市永川区自然科学基金资助项目(2023yc-jckx20078)

第一作者(通讯作者):李璐(1984—),男,贵州遵义人,重庆水利电力职业技术学院教授,硕士生导师,博士. E-mail:61718494@qq.com

修复,相对于传统材料具有无可比拟的优势.其中,二硫键是动态共价键中最成功的代表之一,相对于其他共价键,二硫键的结合能较低,其动态交换反应可在较低条件下被激活^[5-8].

本文开发了一种新型基于动态二硫键自修复聚氨酯改性沥青,首先以胱胺二盐酸盐为原料合成了含二硫键的聚氨酯扩链剂(CY-OA),然后通过分步共聚合成了二硫键交联聚氨酯弹性体(PU-SS),并与沥青混合得到自修复聚氨酯改性沥青(PSA),研究了PU-SS和PSA的物理化学性能、微观形态和自修复性能.

1 试验

1.1 原料

相对分子质量为2 000的聚丙二醇(PPG)和相对分子质量为3 000的聚醚多元醇(N330)购买于陶氏化学投资(中国)有限公司;胱胺二盐酸盐、丙烯酸十八酯、三乙胺(TEA)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL, 95%)、双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酸酐(BDA)、乙醇胺(ETA)、1,4-丁二醇(BDO)、乙醇和丙酮等购买于阿拉丁生物化学技术有限公司;异氰酸酯(IPDI)购于陶氏万华化学集团股份有限公司;基质沥青(BA)采用韩国SK公司的SK-70[#]石油沥青,其物性参数见表1.

表1 基质沥青的物性参数

Table 1 Physical parameters of BA

Index	Test result	Specification
Penetration(25 °C)/(0.1 mm)	67.4	60-80
Softening point/°C	47.0	44-57
Ductility(10 °C)/cm	>100	≥100
Flash point/°C	280	≥260
Density/(g·cm ⁻³)	1.05	

1.2 CY-OA的合成

首先将5 g 胱胺二盐酸盐和8 g 丙烯酸十八酯溶于15 mL 乙醇和15 mL 四氢呋喃的混合液中,然后用大量水洗涤,最后将其进一步沉淀得到疏水性CY-OA.其合成路线见图1.CY-OA使用前置于真空烘箱中在50 °C下干燥24 h.

1.3 PU-SS的合成

中间体羟基化双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酐(BDA-OH)的合成步骤为:首先将30 g BDA和30 g 乙醇依次加入至连接有机机械搅拌器的250 mL 三颈烧瓶中;接着将11 g ETA、10 g 无水乙醇和10 g TEA制成混溶液,在25 °C下将混合溶液滴入三颈烧瓶中,2 h内滴完;然后在N₂保护下加热至85 °C,并反应3 h;最后减压蒸馏,得到浅黄色黏稠液体产物BDA-OH.BDA-OH的合成路线见图2.

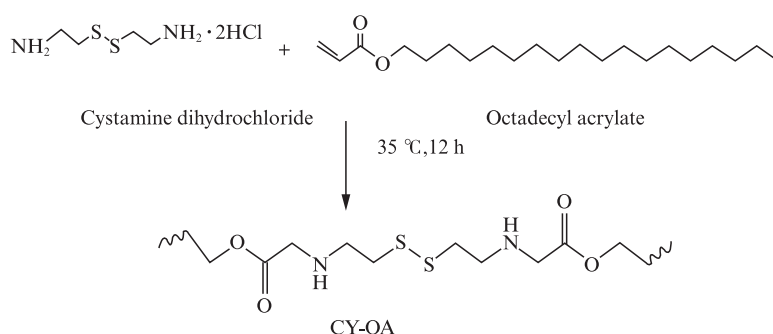


图1 CY-OA的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of CY-OA

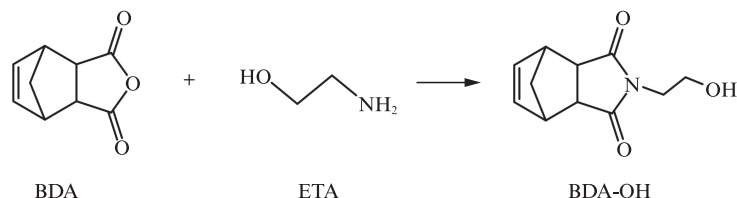


图2 BDA-OH的合成路线

Fig. 2 Synthesis route of BDA-OH

PU-SS的合成步骤为:首先在连接有机机械搅拌器的250 mL 三颈烧瓶中依次加入PPG、N330和DBTDL;接着在85 °C下将异氰酸酯(IPDI)加入至混合物溶液中搅拌1 h;然后加入BDO反应2 h,冷却至

70 °C,加入CY-OA作为扩链剂,反应2 h;最后加入中间体BDA-OH,直到NCO消失,得到动态二硫键交联聚氨酯(PU-SS).在制备过程中,使用DMF来调节反应液的黏度.PU-SS的合成路线见图3.

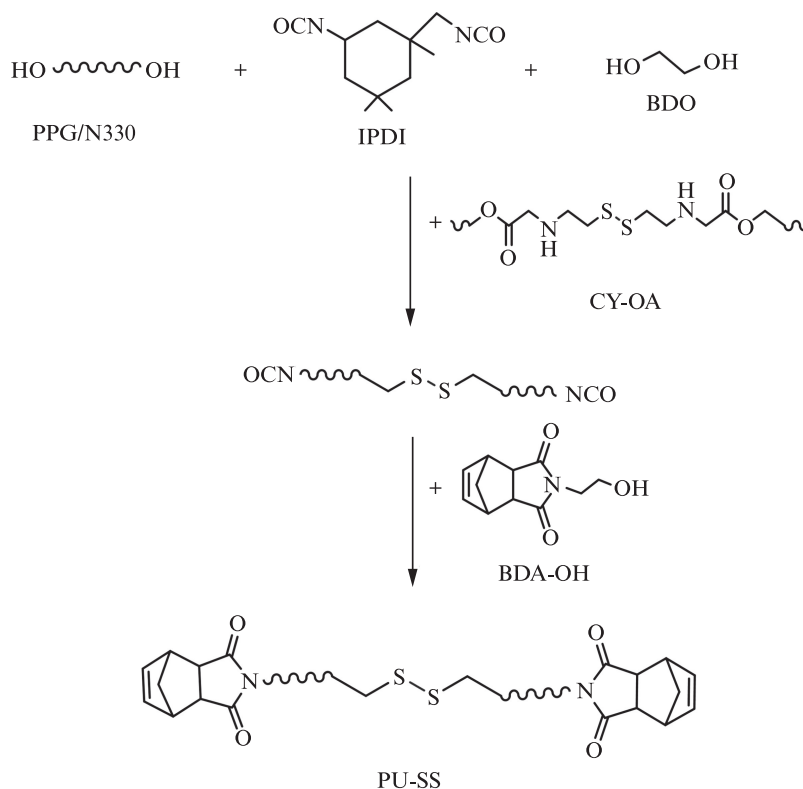


图3 PU-SS的合成路线

Fig. 3 Synthesis route of PU-SS

1.4 PSA的制备

在150℃下,将PU-SS加入基质沥青中搅拌混合,并用高速剪切机以2000 r/min的速率剪切30 min. PU-SS中的酸酐环与沥青发生双烯加成(DA)

反应,并将沥青酸酐化,使其与聚氨酯更相容. PSA的制备过程见图4. 设置PU-SS的掺量 w_{PU} (按沥青质量计)为4%、8%和12%,制备的自修复聚氨酯改性沥青记为PSA-4、PSA-8、PSA-12.

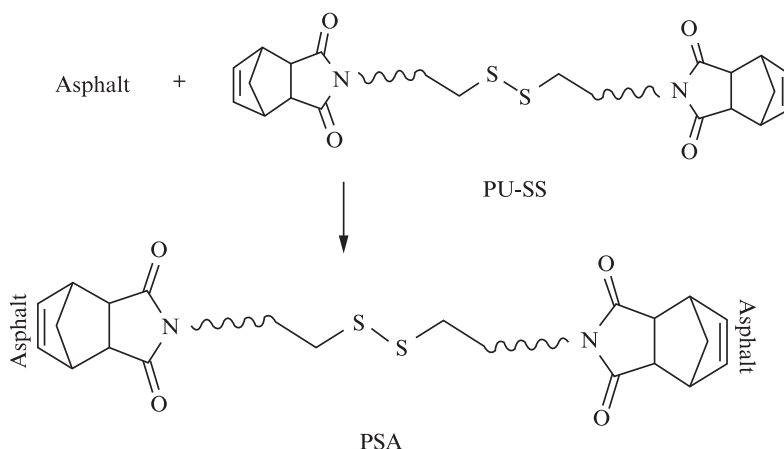


图4 PSA的制备过程

Fig. 4 Synthesis process of PSA

1.5 测试与表征

采用Bruker Tensor II型傅里叶红外光谱(FTIR)在4000~400 cm^{-1} 范围内表征了PU-SS和PSA的化学结构. 采用热失重(TG-DTG)测试了PU-SS的热稳定性, N_2 氛围, 测试范围为30~500℃, 升温速率为10℃/min.

1.6 自修复性能测试

1.6.1 PU-SS的自修复性能测试

采用万能试验机以50 mm/min的拉伸速率测试了PU-SS自修复前后的拉伸性能. 将PU-SS切割成尺寸为35.0 mm×2.0 mm×0.5 mm的矩形试件, 通过对比自修复前后试件的极限拉伸强度来评估

PU-SS的自修复性能,每组3个试件,结果取平均值。在自修复试验中,先用刀具从中间切开试件,然后进行拼接,将拼接的试件在60℃下诱导其自修复,并对自修复后的试件进行拉伸试验。PU-SS自修复效率 H_E 为:

$$H_E = \sigma_a / \sigma_b \times 100\% \quad (1)$$

式中: σ_b 、 σ_a 分别为自修复前后试件的极限拉伸强度。

1.6.2 PSA的自修复性能测试

由于沥青的损伤和自修复机制尚不清楚,目前没有通用的测试方法来评估沥青的自修复能力。评估沥青的自修复能力通常采用自修复延度试验和基于疲劳特性的修复试验,与沥青混合料的结果具有良好的一致性和准确性。本文采用断裂-修复-断裂测试来评估PSA对宏观裂纹的自修复能力。将试件分为2组:第1组为未切割试件,在10℃下立即进行延度试验,该组的延度数据记录为 L_{original} ;第2组为裂纹切割试件,在试件中间切割一定深度的裂缝,并保留4.5 mm的深度未被切割,25℃下放置4.8 h后,在10℃下进行延度试验,该组的延度数据记录为 L_{healed} 。PSA的自修复效率 H 为:

$$H = L_{\text{healed}} / L_{\text{original}} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 结构表征

CY-OA、BDA-OH和PU-SS的红外光谱见图5。由图5可见:(1)对CY-OA,3 330 cm^{-1} 附近的宽吸收带归属于N—H伸缩振动,2 920、2 853 cm^{-1} 处分别是 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的反对称和对称伸缩振动引起的,1 560 cm^{-1} 处的吸收峰为 $-\text{NH}$ 的弯曲振动,1 162 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰,表明CY-OA合成成功;(2)对BDA-OH,3 400 cm^{-1} 附近的宽吸收带归属于 $-\text{OH}$ 的伸缩振动,1 560 cm^{-1} 处的吸收峰为 $-\text{C}=\text{C}-$ 的伸缩振动,1 350 cm^{-1} 处的吸收峰是 $-\text{CN}$ 的伸缩振动引起的,芳环 $\text{C}-\text{H}$ 基团的平面外弯曲振动峰可以在900 cm^{-1} 处观察到,可见ETA被成功引入至BDA中;(3)对PU-SS, $-\text{NCO}$ 在2 270 cm^{-1} 附近的振动信号消失,表明聚氨酯链段已被完全阻断,3 330 cm^{-1} 附近的宽吸收带归属于氨基甲酸酯基团和脲基团的 $-\text{NH}-$ 伸缩振动,1 760 cm^{-1} 处的吸收峰归属于氨基甲酸盐中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动,此外,在PU-SS的谱图中还出现了CY-OA的特征峰,表明含有动态二硫键的CY-OA已通过扩链反应引入至聚氨酯分子结构中。

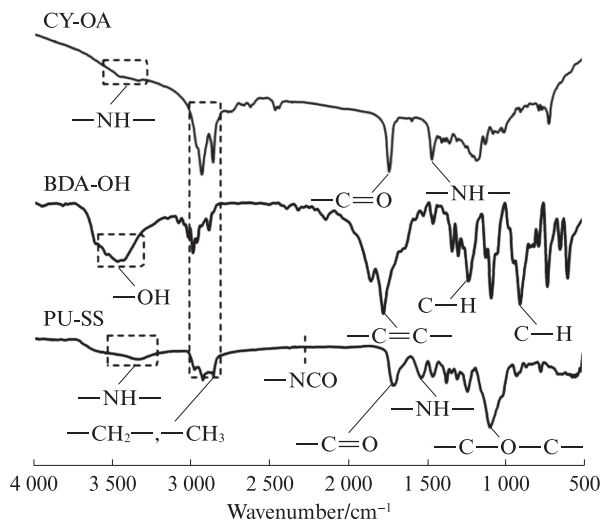


图5 CY-OA、BDA-OH和PU-SS的红外光谱
Fig. 5 FTIR spectra of CY-OA, BDA-OH and PU-SS

BA和PSA的红外光谱见图6。由图6可见:2 920、2 850 cm^{-1} 处是沥青中饱和 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动区,1 452 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 $\text{C}-\text{H}$ 不对称弯曲振动,1 372 cm^{-1} 处可发现甲基对称弯曲振动;PSA在1 723 cm^{-1} 附近出现了 $\text{C}=\text{O}$ 的振动信号,表明PU-SS与沥青中的芳烃发生了DA反应,马来酸酐接枝成功。

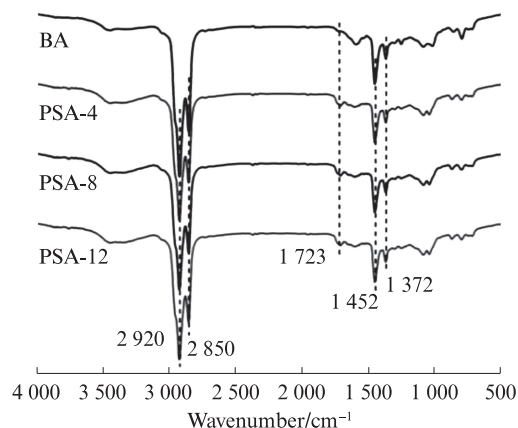


图6 BA和PSA的红外光谱图
Fig. 6 FTIR spectra of BA and PSA

沥青的加工温度通常在16~180℃之间,因此,PU-SS作为一种沥青改性剂,其热稳定性至关重要。PU-SS的降解机理主要受组分中化学结构最低键能的影响,其硬段比软段更容易发生热分解。PU-SS的TG-DTG曲线见图7。由图7可见:PU-SS在200℃以下不会发生热分解;PU-SS的热分解行为分为2个阶段,第1个阶段在230~350℃,可归因于硬段异氰酸酯中的氨基酯键断裂,分解为伯胺(或仲胺)、烯烃和 CO_2 ,第2个阶段发生在350~440℃,归因于软段中碳链和醚键的分解;PU-SS的最大质量损失率出现

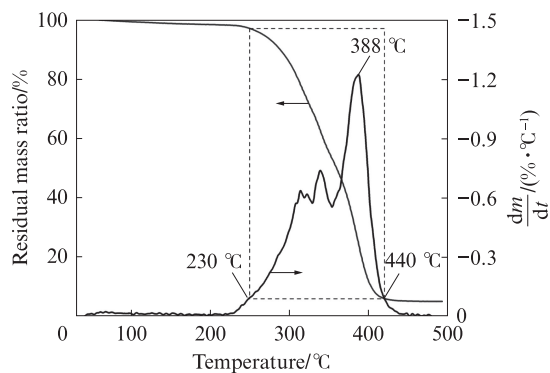
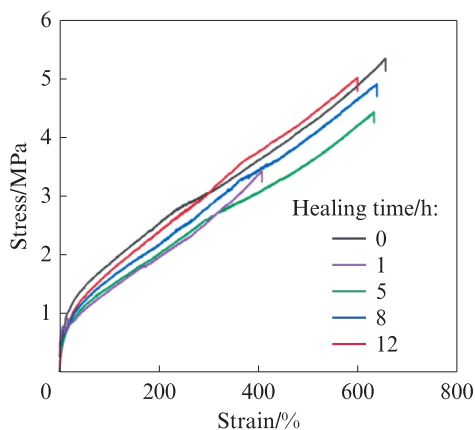
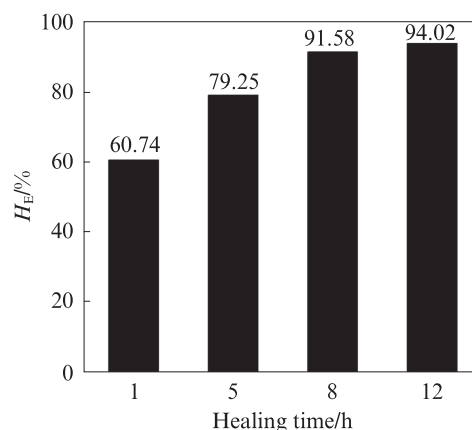


图7 PU-SS的TG-DTG曲线
Fig. 7 TG-DTG curves of PU-SS

在388 °C.由此可见,PU-SS在改性沥青加工过程中是非常稳定的.这主要归因于PU-SS的交联结构,其体型网状的分子结构有效提高了聚氨酯弹性体的热



(a) Stress-strain



(b) H_E

图8 PU-SS在不同修复时间下的应力-应变曲线和自修复效率

Fig. 8 Stress-strain curves and healing efficiency of PU-SS at different healing time

2.3 PSA的基本性质

BA和PSA的基本性质见表2.由表2可见,随着PU-SS掺量的增加,PSA的针入度和延度显著增加,而软化点基本不变.可见PU-SS的加入对改性沥青的高温性能影响不大,延展性呈逐渐上升趋势,显著提高了沥青的低温变形抗力.

表2 BA和PSA的基本性质
Table 2 Basic properties of BA and PSA

Index	BA	PSA-4	PSA-8	PSA-12
Penetration (25 °C)/(0.1 mm)	66.3	68.4	70.2	71.9
Softening point/°C	50.3	50.4	50.7	50.6
Ductility (5 °C)/cm		5.9	7.6	9.2

2.4 PSA的自修复性能

BA和PSA的自修复性能见表3.由表3可见:PSA的自修复效率均随着修复时间的增加而增加,这表明修复时间在沥青断裂修复中起着重要作用;当修

稳定性.

2.2 PU-SS的自修复性能

PU-SS试件断裂后,其断裂表面会迅速出现二硫键的动态重组,可实现聚氨酯弹性体的自修复. PU-SS在不同修复时间下的应力-应变曲线和自修复效率见图8.由图8可见:原始试样的最大拉伸强度为5.35 MPa,其断裂伸长率可达600%,表明PU-SS具有优异的力学性能;在60 °C下,PU-SS自修复1、5、8、12 h后的自修复效率分别为60.74%、79.25%、91.58%和94.02%,表明PU-SS具有非常优异的自修复性能.这是由于二硫键在温度和时间的刺激下,裂解成硫自由基,然后重组形成新的二硫键,通过二硫键的动态交换实现化学键的重组,赋予了聚氨酯优异的自修复性能^[9-10].

复时间从4 h增加至8 h时,基质沥青的自修复效率由48.9%增加至68.9%,表明基质沥青本身具有一定的抗开裂自修复能力;对比BA和试件PSA-4,修复时间为4、8 h时,试件PSA-4的自修复效率分别增加了4.9%、7.3%,表明动态二硫键自修复聚氨酯显著改善了沥青的自修复能力;随着PU-SS含量的增加,PSA的修复效率也随之增加,表明PSA的自修复能力主要归因于动态二硫键的重组.

表3 BA和PSA的自修复性能
Table 3 Self-healing properties of BA and PSA

Specimen	$L_{original}/cm$	L_{healed}/cm		$H/\%$	
		4 h	8 h	4 h	8 h
BA	41.5	20.3	28.6	48.9	68.9
PSA-4	46.8	25.2	35.7	53.8	76.3
PSA-8	54.6	36.7	44.7	67.2	81.9
PSA-12	60.7	43.6	52.1	71.8	85.8

3 结论

(1)在聚氨酯弹性体中成功引入了二硫键,合成了二硫键交联聚氨酯弹性体(PU-SS).PU-SS与沥青中的一些芳烃发生了双烯加成反应,成功接枝了马来酸酐.PU-SS作为沥青改性剂具有良好的热稳定性.

(2)PU-SS的加入对沥青的高温性能影响不大,但随着PU-SS掺量的增加,PSA的延展性呈持续上升趋势,表明PU-SS的加入可以显著提高沥青的低温变形抗力.

(3)PSA对宏观裂纹具有显著的自修复能力,动态二硫键促进了沥青固有的自修复能力,实现了协同修复.

参考文献:

- [1] 高鹏永,陈恩利,常伟锋,等.车路相互作用下沥青路面材料弯曲破坏研究[J].建筑材料学报,2020,23(4):912-919.
GAO Pengyong, CHEN Enli, CHANG Weifeng, et al. Bending failure of asphalt pavement materials under vehicle-road interaction [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(4):912-919. (in Chinese)
- [2] 崔亚楠,张强,张翔.沥青混合料复合小梁宏观与微观疲劳特性分析[J].建筑材料学报,2023,26(1):85-90.
CUI Yanan, ZHANG Qiang, ZHANG Xiang. Analysis of macroscopic and mesoscopic fatigue characteristics of asphalt mixture composite small beam [J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(1):85-90. (in Chinese)
- [3] 徐浩,张文武,何兆益,等.沥青老化及再生对自愈合性能的影响[J].建筑材料学报,2022,25(10):1070-1076.
XU Hao, ZHANG Wenwu, HE Zhaoyi, et al. Influence of asphalt aging and regeneration on self-healing performance [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(10):1070-1076. (in Chinese)
- [4] AL-MANSOORI T, MICAELO R, ARTAMENDI I, et al. Microcapsules for self-healing of asphalt mixture without compromising mechanical performance [J]. Construction and Building Materials, 2017, 155:1091-1100
- [5] 颜可珍,李慧丽,洪哲,等.LDPE/EVA复合改性沥青的流变性能[J].建筑材料学报,2022,25(4):408-414.
YAN Kezhen, LI Huili, HONG Zhe, et al. Rheological properties of LDPE/EVA composite modified asphalt [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(4):408-414. (in Chinese)
- [6] 杜健欢,任东亚,艾长发,等.沥青混合料低温裂纹扩展演化行为分析[J].建筑材料学报,2022,25(3):300-306.
DU Jianhuan, REN Dongya, AI Changfa, et al. Low temperature crack propagation and evolution of asphalt mixture [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(3):300-306. (in Chinese)
- [7] AGUIRRE M A, HASSAN M M, SHIRZAD S, et al. Laboratory testing of self-healing fibers in asphalt mixtures prepared with recycled materials [J]. Transportation Research Record, 2019, 2673(4):513-523.
- [8] ZHANG M Q, RONG M Z. Intrinsic self-healing of covalent polymers through bond reconnection towards strength restoration [J]. Polymer Chemistry, 2013, 4(18):4878-4884.
- [9] REKONDO A, MARTIN R, RUIZ DE LUZURIAGA A, et al. Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis [J]. Materials Horizons, 2014, 1(2):37-40.
- [10] LEI Z Q, XIANG H P, YUAN Y J, et al. Room-temperature self-healable and remoldable cross-linked polymer based on the dynamic exchange of disulfide bonds [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(6):38-46.