DOI：10.19789/j.1004-9398.2023.02.014
文献引用：刘学彬，姜开森，张芹芹．路面养护用聚氨酯改性沥青材料研究进展[J]．首都师范大学学报（自然科学版），2023，44(2)：86-96. LIU X B，JIANG K S，ZHANG Q Q. Research progress of polyurethane modified asphalt for pavement maintenance[J]. Journal of Capital Normal University（Natural Science Edition），2023，44(2)：86-96.

路面养护用聚氨酯改性沥青材料研究进展*

刘学彬，姜开森，张芹芹**
（青岛科技大学海洋科学与生物工程学院，山东 青岛　266042）

摘要：聚氨酯是路用领域的一种新型材料，为了深入分析聚氨酯在路用领域的性能，本文重点综述了聚氨酯改性沥青材料在改善车辙和抗疲劳方面的应用性能，如高低温性能、抗老化性能、自愈性能和粘结性能等，并分析工艺条件如水分含量、聚氨酯掺量等对材料性能的影响；对我国聚氨酯路面养护材料的研究进行了总结，归纳了环氧/聚氨酯改性沥青作为路面修补材料的应用现状；阐述了聚氨酯沥青材料在我国产业化的不足和原因，提出了有效控制聚氨酯发泡时间、降低复合材料的制备成本、从微观角度增强聚氨酯和沥青的相容性是未来的重点研究方向。

关键词：聚氨酯；沥青路面；改性；复合材料；环氧树脂
中图分类号：TQ323.8　　**文献标识码**：A

Research progress of polyurethane modified asphalt for pavement maintenance*

LIU Xuebin，JIANG Kaisen，ZHANG Qinqin**
（Qingdao University of Science and Technology College of Marine Science and Biological Engineering，Qingdao Shandong　266042）

Abstract：Polyurethane is one of the new materials in road field，to intensively analyze the polyurethane performance in road field，the application performance of polyurethane modified asphalt materials for improving the rutting and fatigue resistance，such as high- and low-temperature performance，aging resistance，self-healing performance，bonding properties，water permeability and sound absorption performance，were summarized in this paper. The influence of process conditions such as moisture and polyurethane content on the material properties were analyzed. The research on polyurethane materials for pavement maintenance in China was summarized. The application status of epoxy/polyurethane modified asphalt as pavement repair materials was summarized. Furthermore，the shortcomings and reasons of polyurethane asphalt material industrialization in China were elaborated. Effective control of polyurethane foaming time，reducing the preparation cost of composite materials，and improving the compatibility of polyurethane and asphalt from the microscopic point are the key research directions in the future.

Keywords：polyurethane；asphalt pavement；modification；composites；epoxy
CLC：TQ323.8　　**DC**：A

收稿日期：2022-04-11
* 国家自然科学基金青年科学基金项目（51803107）
** 通信作者：qqzhang@qust.edu.cn

0 引 言

近年来,我国高速公路的通车里程得到了巨大提升,截至2021年底,我国通车里程约为520万km,居世界第一位,沥青路面的使用也出现了井喷式增长。在道路领域,沥青作为结合料被用在道路修补中的占比极大,在使用中会受到荷载、温度、光照、水和空气等环境的影响,沥青路面会出现车辙、开裂和集料剥落等影响车辆平稳行驶及道路使用寿命的问题[1],若处理不及时,易形成坑槽,影响行车体验,严重时甚至会导致安全事故,因此,需要定期对裂缝、坑槽等进行养护修补。

为了降低外界因素对沥青路面的影响,可通过添加不同聚合物以改性沥青[1],主要包括在沥青中加入橡胶、树脂、高分子聚合物和胶粉等物质,增强沥青的高低温性能,提高沥青的抗疲劳变形、抗老化等路用性能,使沥青材料更好地适应不同的道路环境,解决高速公路的裂缝、车辙以及坑槽等问题。常见聚合物改性沥青种类如图1所示,最常见的聚合物是苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(styrene-butadiene-styrene,SBS)和丁苯橡胶(styrene butadiene rubber,SBR)。Chen等[2]表明SBS可在粘合剂中形成了聚合物网络,改善沥青粘合剂的流变性能;Al-Mansob等[3]证实在沥青中添加环氧化天然橡胶,能提高沥青的耐久性;Zhang和Yu[4]利用SBR对沥青进行复合改性,证明了SBR的存在能够提高沥青的低温物理性能。但由于SBS改性沥青在热储存稳定性不良以及对基质沥青具有选择性问题,而且其成本较高、消耗量较多[5];SBR改性沥青只对其低温性能有着良好的改善,在高温条件下会出现性质不稳定等问题[6],而聚氨酯(polyurethane,PU)、环氧树脂(epoxy,EP)对沥青有着良好的相容性及可设计性,近年来,改性剂的选择也逐渐从SBS、SBR等转向EP、PU等[7]。Apostolidis等[8]通过对环氧改性沥青胶粘剂的研究,表明环氧树脂改性沥青胶粘剂具有较好的粘性流动阻力。

PU材料具有优良的耐磨性、良好的阻尼性能、耐热性及高低温性能,是一种应用十分广泛的聚合物。PU属于多嵌段聚合物,可通过对异氰酸酯、多元醇及其他添加剂的种类和比例等条件进行调节,设计不同结构,以获得优异的阻尼性、回弹性和可降解性等性能,并进一步制成塑料、胶粘剂、薄膜、合成革和弹性体等材料[9]。随着研究的不断深入和实际应用的需求,PU作为路面修补材料的研究日益受到重视,通过PU或环氧改性后的PU对沥青进行改性,可以显著提高沥青的物理性能,这是因为PU的加入,可以增强沥青的弹性性能,从而使沥青路面对车辆及环境等因素所产生的影响具有较强的缓解效果[10]。但PU材料在交通工程领域应用尚不成熟,仍需对其合成和应用进行不懈的深入研究和探讨。本文拟从PU改性沥青的反应机制、PU复合材料的研究进展出发,综述PU、环氧/PU和其他PU改性沥青用作路用材料的优缺点,以期明确PU材料在路用领域的应用方向,为更深入进行高低温性

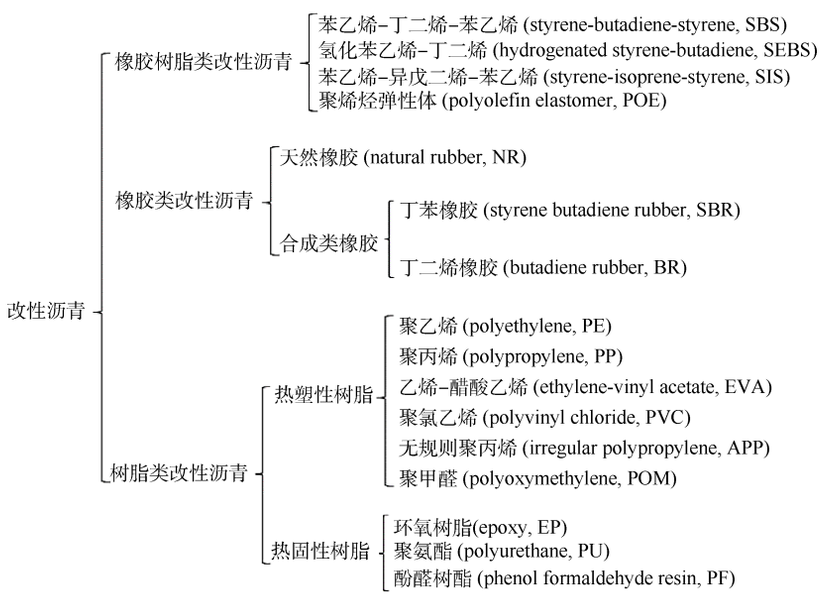
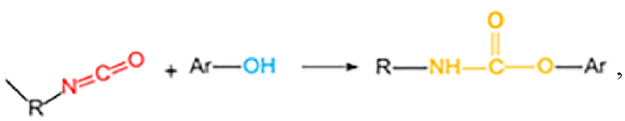


图1 常见聚合物改性沥青种类

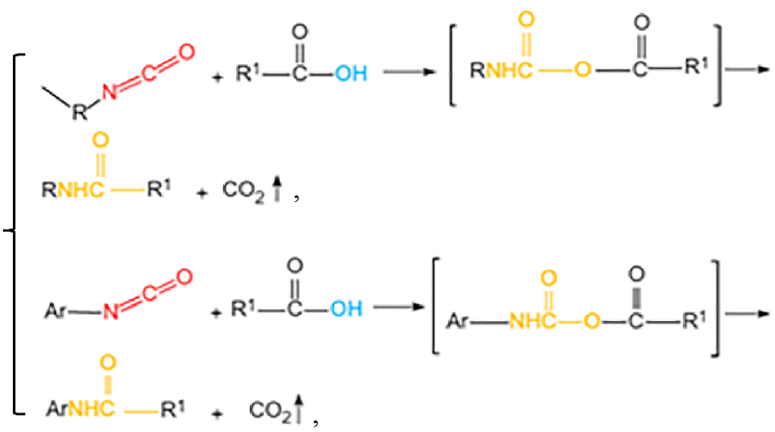
能、老化性能及粘结性能的研究提供参考。

1　PU改性沥青的反应机理

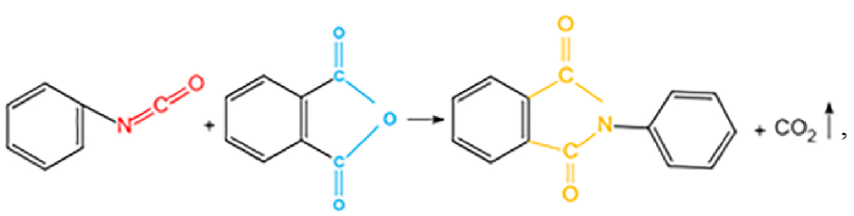
PU对沥青改性主要通过2步反应进行[11]。(1)通过二步法合成PU预聚体时,异氰酸酯(—NCO)基团会与沥青中的酚(Ar—OH)、羧酸(—COOH)及酸酐(—CO—O—CO—)等官能团产生化学反应,反应方程为[11]:



(1)



(2)



(3)

其中:反应方程(1~3)分别为—NCO基团与酚、羧酸及酸酐基团反应,产生新的三维立体结构或互穿结构。在PU与沥青进行混合时,主要是由多元醇中的羟基(—OH)与游离—NCO反应生成新的氨基甲酸酯键(—NHCOO—),而制得PU改性沥青[12-14]。(2)PU预聚物及其聚合物的组成部分可以与基质沥青中的含N、O或H原子的基团形成氢键,从而增加了PU改性沥青的内聚能[15]。也正是因为这两方面的原因,使得PU和沥青之间具有良好的相容性。

PU预聚体中的异氰酸酯基团也会和沥青中的水分发生反应[16],异氰酸酯与水反应生成不稳定的氨基甲酸,氨基甲酸则快速转变为胺和CO_2,生成的胺会和异氰酸酯继续进行反应产生取代脲[17],反应方程为:

$$R—NCO + H_2O \xrightarrow{慢} R—NHCOOH \xrightarrow{快} R—NH_2 + CO_2\uparrow \quad (4)$$

$$R—NH_2 + R—NCO \xrightarrow{快} R—NHCONH—R。\quad (5)$$

2　PU复合材料研究进展

为了改善和提高路面的通行品质及使用寿命,开发研究新型的路面沥青材料势在必行。PU由于其自身的可设计性以及与沥青良好的相容性,在研究新型路面沥青材料有着巨大优势,现阶段国内关于路面养护领域的PU复合材料的相关专利总结见表1[18-29]。可知,在路面养护用聚PU材料多为双组分混合的方式制备,且由于PU本身反应较快,在对路面坑槽裂缝等进行快速修复有着巨大优势。在高温条件下,PU会与沥青发生固化反应,并在扩链剂/交联剂的作用下产生三维网状结构,正是这种网状结构减小了沥青的温度敏感性,大幅增强了其高温稳定性,改善了在低温下易开裂的性能,使得PU改性沥青成为一种高性能的复合材料而应用于沥青路面中。

2.1　PU改性沥青材料

目前已有较多关于PU改性沥青及混合材料性

表1 国内对沥青路面养护材料的专利研究

作者[参考文献]	原料	用途
马志君等[18]	A组分:改性脂肪胺环氧树脂固化剂水溶液 B组分:水性聚氨酯环氧树脂、乳化沥青	路面养护、坑洞修补料的胶结料
梁皓等[19]	A组分:多异氰酸酯 B组分:聚醚多元醇、催化剂、扩链剂、泡沫稳定剂、增塑剂、增粘树脂、硅烷偶联剂、除水剂	对路面唧浆病害处进行快速微创修复
刘至飞等[20]	A组分:多亚甲基多苯基异氰酸酯 B组分:聚醚多元醇、催化剂、发泡剂、泡沫稳定剂、水、水解稳定剂、稀释剂、交联剂	对深层裂缝具有良好的密封作用
李九苏等[21]	磷酸镁水泥、细砂、中砂、碎石、乳化沥青、水溶性聚氨酯、橡胶粉、引气剂	沥青路面坑槽,裂缝类病害的快速修复
徐光红等[22]	集料、稀释沥青和聚氨酯预聚体	沥青路面摊铺或修补
孙雪伟等[23]	乳化沥青、环氧树脂、水性聚氨酯乳液、固化剂、粗集料、细集料	沥青路面的摊铺或修补
王志祥等[24]	A组分:聚氨酯与石油沥青,或树脂与石油沥青 B组分:稀释剂、促进剂、偶联剂、补强剂、抗剥落剂、固化剂	沥青混凝土路面裂缝修补
郭乃胜和金鑫[25]	聚氨酯改性剂、岩沥青、基质沥青	解决沥青路面开裂、车辙等问题
王畅铭等[26]	多亚甲基多苯基多异氰酸酯、聚氨酯预聚体、聚醚多元醇、石油沥青、催化剂、硅酸钠、微粉、金刚砂等	快速修复沥青路面坑槽
张荣辉等[27]	集料、水、乳化沥青、聚氨酯浆液	路面坑槽修补以及路面裂缝修补
谭沛和温绮格[28]	乳化剂、水、有机溶剂、分散剂、添加剂、渗透剂、增粘剂、SBS改性乳化沥青、砂料、聚硅氧烷树脂、纳米抗老化剂、抗紫外老化剂、聚氨酯树脂	渗透到路面微裂缝或空隙中(填充以及封闭微裂缝)
达瓦扎西等[29]	改性聚氨酯预聚体、改性丙烯酸树脂预聚体、硅酮密封胶、二甲基硅油、偶联剂、羟基自由基清除剂、交联剂	沥青路面裂缝修补

能方面的研究,本文对PU改性沥青的高低温性能、抗老化性、自愈性能以及工艺条件等进行分析。

2.1.1 高低温性能

Bazmara等[30]通过高速剪切的方法制备PU改性沥青,探索热塑性聚氨酯(thermoplastic polyurethane,TPU)以及活性氢合成PU对沥青性能的影响,研究表明PU改性沥青混合料的高温稳定性与低温抗裂性能均明显优于SBS改性沥青混合料,PU与沥青之间存在着一定的相互作用,使得改性沥青稳定性优异;张增平等[31]将熔融沥青与PU预聚物进行混合,对混合物进行红外光谱及微观结构分析,并与SBS改性沥青进行流变性能比较,证实PU与沥青发生了反应,且PU改性沥青的高温抗变形能力及对温度变化的敏感性能都比SBS改性沥青优异。

由于现阶段路面沥青混合材料的主要问题是不同温度下产生的车辙、疲劳和开裂,这些也是阻碍道路使用寿命的重要因素,而PU具有优异的弹性性能、抗疲劳性能及优异的热稳定性。为了降低温度的影响,Hesami等[32]以聚合二苯基甲烷二异氰酸酯及功能化聚丙烯乙二醇(polypropylene glycol,PPG)作为沥青改性剂的添加剂,以此来合成PU改性沥青复合材料,改性后沥青具有较高的刚度和粘度,但热敏感性降低,在中温(13.0~31.0 ℃)条件下,与基质沥青相比,PU改性沥青具有更好的弹性和更强的抗疲劳性能;Carrera等[13]研究认为,合成PU改性沥青过程中,—NCO基团与沥青(如沥青质和沥青质链)中—OH基团发生了反应;Alfaqawi等[33]利用傅里叶红外光谱仪(fourier transform infrared spectrometer,FTIR)测试来识别PU改性沥青粘结剂化学结构的变化,结果表明填料与沥青粘结剂之间存在强烈的相互作用,由于PU具有橡胶和塑料的双重优点,作为聚合物改性剂可以使沥青粘结剂具有更高的稠度、强度和低温韧性[30,34]。

针对PU改性沥青高温性能不理想的情况,Lei等[35]通过将第二单体液化亚甲基二苯基二异氰酸酯逐渐加入经剪切的沥青体系中,制备蓖麻油基PU改性沥青,研究证实其比基质沥青具有更好的高温稳定性和低温抗裂性;Sun等[36]的研究证实,PU改性沥青混合料具有良好的水稳定性和高温变形能力,低温稳定性虽高于基质沥青但略弱于SBS改性沥青;Yu等[37]为了改善沥青的低温性能,采用PU/氧化石墨烯纳米复合材料对沥青进行改性,显著提升了体系的低温性能,这主要是由于氧化石墨烯碳层与沥青质分子结构相似,氧化石墨烯官能团的化学吸附促进了复合材料在沥青中的分散,该体系应用于沥青路面后能有效解决低温开裂的问题。

2.1.2 抗老化性能

在道路施工完成后的整个使用寿命内,沥青需要经受阳光下的紫外线(ultraviolet,UV)老化[38],UV老化是沥青粘弹性和粘结力退化的主要因素[39]。因此,有必要采用适当的方法来降低紫外线老化对沥青性能的影响。Fang和Tu[40]认为PU改性剂的加入可以阻碍小分子在沥青中的运动,使沥青的微观结构更加稳定,选用90#石油沥青作为粘结剂,采用高剪切搅拌机制备PU改性沥青,证实了PU改性剂的存在能显著改善沥青混合料的紫外老化性能,对不同频率UV老化前后的基材和PU改性沥青的相角δ进行分析,结果表明在所有频率下,随着UV老化时间的延长,基质沥青的δ值都明显降低,证实UV老化对PU改性沥青的影响小于其对基质沥青的影响;Sun等[36]对3种沥青和老化沥青的粘附性等级进行了研究,采用盘式锯齿状搅拌装置制备PU改性沥青,表明沥青与石灰石之间的粘附性最大,未老化的PU改性沥青和集料的粘附水平与SBS改性沥青相似,但均大于70#基质沥青,对于花岗岩和玄武岩集料,压力老化容器(pressure aging vessel,PAV)老化后的PU改性沥青比SBS改性沥青具有更高的粘附水平。以上研究结果表明,PU改性沥青和集料之间良好的粘结性能,具有较难的抗老化性。

2.1.3 自愈性能

除抗UV氧化性能外,沥青路面的自愈能力在延长其使用寿命方面也具有巨大的潜力,已被视为可持续基础设施设计的重要策略。研究表明,沥青路面具有一定的微裂纹修复能力,并在一定程度上恢复了路面的功能。沥青混合料的愈合潜力来自其粘弹性组分沥青粘结剂在断裂表面的扩散实现的[41],但沥青的自愈能力是有限的。现阶段用于改性沥青粘结剂的聚合物通常有热塑性弹性体、增塑剂和反应性聚合物3种形式[42-43]。Lyu等[44]通过引入双硒键来增强PU弹性体和沥青粘合剂的自愈合能力,利用动态共价化学方法用二硒化交联PU弹性体改性沥青,以增强沥青粘结剂的自愈性,结果显示二硒化交联PU弹性体明显提高了沥青粘结剂固有的自愈合能力,实现动态键重组与沥青粘结剂的自愈协同作用。

2.1.4 工艺条件

为了探究生产过程中水分含量及其他工艺条件对改性效果的影响,Carrera等[13]对PU/尿素改性沥青粘结剂的流变性和化学性能进行了评价,采用聚丙二醇(polypropylene glycol,PPG)与二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(diphenyl methane-4,4'-diisocyanate,MDI)以物质的量比为1∶3进行反应,制备了改性粘结剂,通过加水量及其他工艺条件对改性胶粘剂性能的影响研究表明,在加水之前延长处理时间可以获得更好的改性效果。由于蓖麻油中含有极性酯基与非极性的直链烷烃,使得其与沥青具有良好的相容性,Karve等[45]使用绿色可再生蓖麻油代替多元醇生产PU改性沥青粘结剂,采用蓖麻油和甲苯二异氰酸酯(toluene diisocyanate,TDI)为原料制备了PU预聚体,优化了反应时间、催化剂和—OH与—NCO的添加物质的量比例,表明当—OH与—NCO的物质的量比例为3∶2,反应时间为1 h,催化剂为蓖麻油基咪唑啉时,其硬度值及软化点较为理想;Sun等[36]、Padhan和Gupta[46]对PU改性沥青材料的流变性能的影响进行了分析,由于材料间的相互作用,其最终提高了沥青材料的高温性能以及抗老化性能,并推测把PU用在环氧沥青的改性应用中具有非常巨大的潜力;丛林等[47]运用PU配方的灵活性,通过加入扩链剂及稀释剂制备了容留时间可调控的双组分热固性PU改性沥青。现阶段,国内在PU改性沥青研究方面,仍缺乏容留时间与施工和易性关系的系统探究。

对于PU改性沥青材料的施工工艺研究,何会新[48]对PU改性沥青材料进行高速公路施工实践,通过混合料的拌合(PU体系料在沥青喷洒的同时人工投放),再经过运输、摊铺和压实步骤进行路面应用,可达到与传统沥青路面施工工艺一致的效果;项柳福等[49]首先对溶液型PU的掺量进行优化,其次通过加入粗集料和细集料制备PU灌缝修补材料,并对针入度、软化点和延度指标进行测试,表明PU掺量为20%~30%时,其高低温性能、耐压强度和水稳定性的测试结果都较为优异,且改性沥青针入度(44.3~21.0 mm,25.0 ℃),软化点(70.1~88.4 ℃)及延度(24.1~15.2 cm,10.0 ℃)较为优异,这是由于异氰酸酯的存在,使体系含有大量的硬链段,加强了其弹性性能及抗形变能力,因而PU具有优异的高低温性能。

沥青作为一种重要的工程材料,在交通运输及基础设施等领域有着广泛的应用,根据以上不同的研究可知,PU材料因其抗老化、粘接、耐磨和弹性模量高而被应用于改性沥青。PU不仅可以改善沥青

粘合剂和混合料的高、中、低温性能[50],且其性能常常明显优于SBS改性沥青。在制备改性粘结剂方面,PU具有的粘结特性也使其具备巨大优势。

2.2　环氧/PU改性沥青

在近期的研究中,有研究人员通过对PU进行环氧改性,以达到最终能用于路面修补的目的。因PU材料具有优良的耐磨性、粘结性以及耐久性,而EP具有优异的耐腐蚀性、粘结性、耐热性以及坚韧性。因此,将PU材料进行环氧改性会使二者的性能产生互补,从而制得各项性能更加优异的高分子聚合物。EP和PU之间结合发生交联,生成具有三维网络结构的环氧-聚氨酯(epoxy-polyurethane,EPU)材料[51]。EPU改性沥青中PU含量为8%,EP含量为32%时,最有利于提高沥青的低温抗裂性能[51]。以下对环氧/PU改性沥青的掺量、粘结性能分别进行讨论。

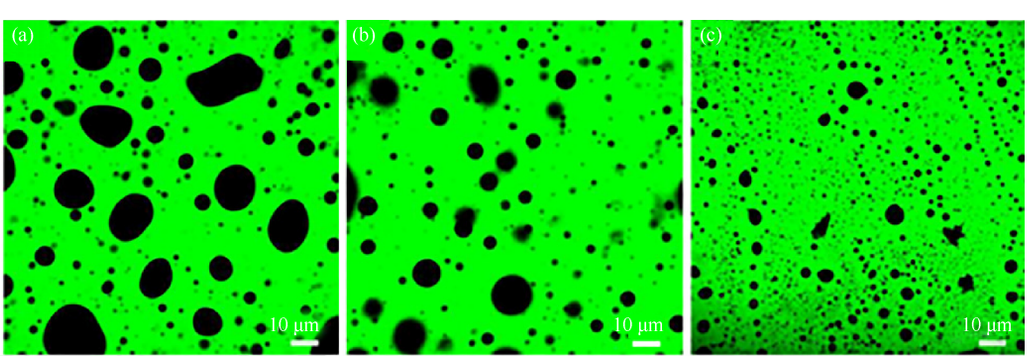
2.2.1　掺量

PU含量的高低对材料整体的性能影响较大,周怀恩[52]通过PU与环氧丙烯酸酯(epoxy acrylate,EA)反应,同时加入一些交联剂和稳定剂最终得到EPU材料,通过低温劈裂、低温弯曲以及水稳定性实验,优化PU和EA质量添加比例,当PU与EA的添加质量比例为3∶2时,所得材料的各项性能较为优异;梁松林[53]用PU与EA进行反应,并加入集料和矿粉制备PU灌缝材料,并对低温抗裂性能、低温拉伸性能和水稳定性进行了分析,得出在PU灌缝材料中,PU的含量占EA的质量百分比为40%~50%时,各项性能的改善效果都要比规范要求的指标高,特别是当PU占EA的质量百分比>40%时,PU灌缝材料的劈裂抗拉强度以及残留稳定度都达到了预期的效果;Zhang等[51]利用PU和EP来制备EPU改性沥青粘结剂,对不同EP和PU含量的拉伸试验,随着PU相对含量的增加,其整体的拉伸强度出现了降低,但其断裂伸长率得到了提高,说明PU含量的增加导致了最终试样强度的降低。

2.2.2　粘结性能

EPU沥青材料不仅可用在日常道路中,还可做粘结层材料。He等[54]对PU材料作为粘结层材料进行了实验,采用混合搅拌的方法,分析EPU改性沥青用作钢-超高性能混凝土复合桥面铺装的粘结层材料的可行性,在60.0 ℃下固化4 d后,使用荧光显微镜测试研究了EPU和沥青的相容性(图2),表明沥青作为分散相,以颗粒形式均匀分散在EPU的连续相中,随着EPU含量的增加,沥青颗粒变得更小,分散更均匀,这主要是由于较高的EPU含量的交联网络更复杂,使沥青更难形成团聚体;EPU沥青用在粘结层的粘度和固化时间的研究结果表明(图3),固化反应初期粘度增长缓慢,且EPU含量越高,粘度越小;但15 min后,粘度增长速度加快,因为EPU在固化反应初期主要受化学动力学速率控制,然后逐渐转变为扩散控制,达到凝胶点后,开始形成交联网络结构,粘度增加;温度的升高缩短了EPU与固化剂交联成互穿聚合物网络(interpenetrating polymer network,IPN)结构的时间,不同温度下EPU沥青的粘度增长规律有较大差异,反映了温度对粘度的影响较大。

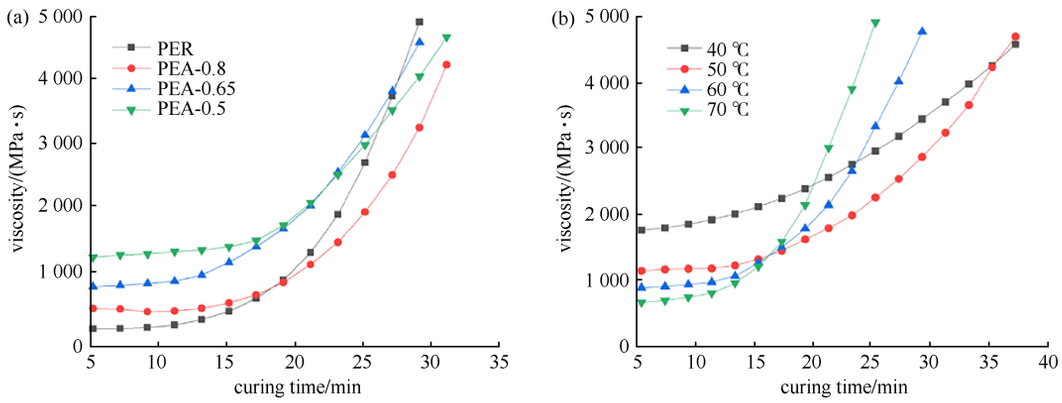
Fu等[55]通过乳化沥青的制备、水性环氧树脂(waterborne epoxy resin,WER)乳液的制备和乳化沥青的改性3步,制备了WER乳化沥青(WER emulsified asphalt,WEREA)粘性涂料粘合剂,WER的存在提高了沥青材料整体的耐热性以及耐冲击性,随着固化时间的增加,聚醚聚氨酯改性E-51环



注:环氧-聚氨酯相荧光图像显示浅绿色;沥青相荧光图像显示黑色。

图2　不同PU/环氧树脂质量比的改性沥青荧光显微镜图[54]

(a)2∶1;(b)20∶13;(c)5∶4



注:PER为纯聚氨酯/环氧树脂;PEA为聚氨酯/环氧树脂改性沥青。

图3　不同条件下聚氨酯/环氧树脂改性沥青的粘固化时间曲线[54]

(a)不同含量;(b)不同温度

氧树脂(PUD-E51)的抗拉强度增加,断裂伸长率降低,PU改性WER的加入降低了粘结剂的脆性,同时也证实了PU和EP的存在会提高路面沥青材料的粘结性能,并且能提高路面沥青材料的耐热性和耐冲击性;Yang等[56]为了充分利用水性EP,采用超声分散和剪切法制备了一种高温粘接强度高、低温柔韧性好、室温快速固化的WEREA防水桥面粘结材料,且其防水性能明显优于SBS改性沥青和橡胶沥青,能有效防止外部水动力压力穿透防水粘结层,具有良好的防水保温效果;Zhang等[57]为提高乳化沥青的粘接性能,也制备了WER和SBR复合改性乳化沥青,根据先乳化后改性的原理,预先制备SBR改性乳化沥青,然后按比例放入烧杯中进行改性,采用改性乳化沥青作为粘结材料,表明复合改性乳化沥青的柔韧性和抗冲击性随着WER含量的增加而降低,复合SBR胶乳可以在一定程度上提高韧性;常艳婷等[58]和Liu等[59]将WEREA应用于桥面铺面防水粘结层,研究结果表明其剪切强度、拉拔强度和剪切疲劳性能优于高黏度沥青和SBS改性沥青粘结剂。

上述文献表明:EP与PU之间可以实现性能上的互补;EPU对沥青有增韧作用,可以在路面粘结层;WER可提高PU的耐热性和耐冲击性,可以用作防水桥面粘结材料;PU及EP本身的粘结性能优异,在粘结材料中,EPU改性沥青具有巨大的发展潜力。

2.3　其他PU材料

除了对PU改性沥青以及EPU改性沥青的性能研究,研究人员也对PU复合其他材料进行沥青改性研究,以下对其他PU材料在路用领域的热稳定性及弹性、防冻性能、渗水性能和吸声性能进行讨论。

2.3.1　热稳定性及弹性

Xu等[60]用丙烯酸与PU共聚物作为改性剂,再用亲水性的水性添加剂来制备改性沥青乳液,当改性剂的添加量较多时,改性剂可能会吸附在乳化沥青的颗粒上从而发生絮凝现象,最终导致沥青乳液的浓度差增加,其体系的稳定性变差。除此之外,当二者共混时间延长时,改性剂与沥青之间会发生相互作用,吸附在乳化沥青颗粒上的改性剂增多,最终导致了更为严重的絮凝现象。通过多重应力蠕变和恢复(multiple stress creep and recovery,MSCR)试验,证实改性剂(水性丙烯酸酯和水性PU混合物)的存在通过协同作用增强了SBS改性沥青乳液的弹性响应,而通过脆化作用降低了SBR改性沥青乳液的弹性恢复性能。

为了提高路面的热稳定性,Li等[61]采用加聚法制备了可快速修复沥青路面裂缝的PU/碳化硅复合材料,并研究了液态MDI型预聚物/甲苯二异氰酸酯(TDI-80)型预聚物的质量比、固化剂和硅烷偶联剂3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550),经KH550改性后,复合材料的热性能明显提高。

2.3.2　防冻性能

对于冬季道路安全,路面的防冻以及除冰是最主要的问题。Chen等[62]认为PU混凝土在寒冷地区的道路上具有更好的防冻除冰性能和提高冬季交通安全的潜力,并通过以PU取代沥青粘结剂来制备新型路面面层并测试其除冰和防结冰性能,比较PU材料与沥青材料在不同冰层厚度下复合试样的成冰时间,使用PU混凝土,水在路面表面形成冰的时间会较长,这是因为PU混凝土的比热较大,可以

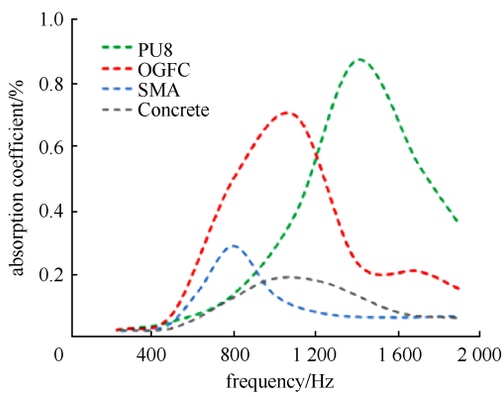
降低温度的下降速率。PU混合料比沥青混合料具有更好的防结冰性能,特别是在寒冷地区的道路上具有更好的防冻除冰性能和提高冬季交通安全的潜力。

2.3.3 渗水性能和吸声性能

随着技术的高速发展,我国建造的隧道也在日益增多,而传统的隧道沥青路面具有严重的安全和环境问题。现阶段研究人员对创新的聚氨酯薄覆盖层(polyurethane thin overlay,PTO)用于建造道路的关注也越来越多。多孔PTO可以加快雨水的渗透作用,提高汽车在行驶过程中的安全性[63-64]。Törzs等[65]表明PTO除了具有优良的物理性能,由于其孔隙较大且连通性好,使其比传统的多孔路面材料具有更优异的渗水性能;Lu等[66]初步研究表明,PU结合的多孔路面结构具有高渗透性、高强度、高抗永久变形能力和增加抗疲劳能力;Xie等[67]认为骨料的力学和形态特性是常规开级配沥青磨耗层(open graded friction courses,OGFC)功能和力学性能的关键。骨料作为在混凝土中起骨架或填充作用的粒状松散材料,Wang等[68]之前的各项调查认为用骨料处理路面表面可以减少交通噪音。在前人研究的基础上,PTO的概念可能是丰富隧道路面创新功能的一种可行且有效的途径。

随着我国城市化进程的高速发展,透水路面被广泛认为是恢复城市道路系统自然渗透特性等生态功能的有效途径。近年来PU粘结剂的开发和优化,使得PU粘结透水混合物(polyurethane-bound pervious mixtures,PUPM)性能优异,大大改善了集料与集料接触点的机械连接,从而有效地延长了透水路面的使用寿命。Lu等[66]采用改进的实验方法并结合混凝土和沥青的标准来表征主要的力学性能,研究证明,由于集料与PU粘结剂之间具有良好的粘结性能,PUPM具有优异的抗压强度和抗拉强度,且其导水性能和声学性能均优于常规多孔沥青(conventional porous asphalt,PA);Renken和Oeser[69]认为PU粘结剂的高耐久性克服了传统多孔沥青混合料的缺点;Wang等[70]为探究抗冻问题,提出了一种具有优良抗冻融性能的沥青改性环氧修补材料,通过加热搅拌的方法进行制备沥青改性环氧修补材料,表明PU粘合剂为骨料提供了更光滑的涂层,促进了优化的孔隙结构和孔隙连通性,有利于径流的渗透过程。

除了渗水性能,由于PU自身具备的孔隙结构,其还具有优异的吸声性能。Leng等[71]对PTO的功能特性进行了研究评价(图4),通过马歇尔压实法制备混合物,认为PU具有更大的吸声范围,特别是对于隧道中更容易存在的高频噪声,与传统OGFC相比,PU在更宽的频率范围内表现出更高的吸收系数。



注:PU8为聚氨酯材料;OGFC为常规开级配沥青磨耗层;SMA为石质沥青;Concrete为混凝土试件。

图4　声吸收系数曲线[71]

通过上述总结可知,PU在路用领域的应用不止于对沥青的改性上,用其做PU混凝土,亦具备优异的防结冰能力,适用于寒冷地区的路面铺筑和改造;由于PTO具有多孔结构及良好的抗疲劳、抗形变能力,其在路用领域可以加快城市的雨水渗透,提高行车安全;PU粘结剂在粘结、抗冻、渗水和降噪等方面都具有一定程度的应用潜力。

3　总结与展望

目前国内对于PU改性沥青的应用还没有形成系统客观的评价,还不能在国内大面积实际建设中提供简单实用、成熟有效的方案,有一些问题需要解决:(1)在现阶段对于PU材料用于路面修补材料的应用发展尚不完善,国内外对于PU改性沥青研究方向均主要集中在宏观性能的探究,但是在其PU与沥青反应的微观方面的研究有待进一步深入研究。(2)当PU中添加不同的物质时,泡沫的各项物理性能会产生较大的变化,且无法有效控制发泡时间,对于双组分PU材料用于公路裂缝的修补,仍需要进行不断的探索和研究。(3)和其他材料相比,PU用于道路领域,成本较为高昂(2~3万元/t),而PU的掺量相对较高,这也进一步提高了PU路面灌缝材料的成本,需要进一步寻求可持续发展的、低成本的PU合成原料及方法;PU改性沥青在道路养护中,

用量较少,材料成本占比少(≤10%),施工费用较高,其在路面养护维修领域,具有工程价值。(4)现阶段我国的PU生产企业的产品品质不均匀,无法进行统一标准的生产,这也是阻碍我国PU材料在道路领域实行产业化的重要因素。(5)目前PU改性沥青制备工艺相对复杂,对其大范围应用需要进一步简化制备工艺,并通过实验进行多次验证。且把这些研究成果转化为PU改性沥青的工业生产需要进一步探索。(6)开发更多的新型材料和PU复合适用,使路面具有高渗透性、高强度、高抗永久变形能力和防结冰性能等优异特点,仍是PU在路用领域的未来发展方向。

将PU应用于道路领域前景广阔,现阶段对于PU改性沥青在路用领域的发展方向主要集中于防水材料、裂缝修补材料以及粘结材料等。既可以利用PU配方的可设计性来制备不同用途的路用材料,也可以利用其与沥青的相容性来制备更高路面性能的材料。在未来的路用材料中,PU的研究利用值得期待。

参 考 文 献

[1] 刘海婷.聚氨酯/有机化蒙脱土复合改性沥青的制备及性能研究[D].西安:长安大学,2018.

[2] CHEN J S, LIAO M C, TSAI H H. Evaluation and optimization of the engineering properties of polymer-modified asphalt[J]. Practical Failure Analysis, 2002, 2(3):75-83.

[3] AL-MANSOB R A, ISMAIL A, YUSOFF N, et al. Rheological characteristics of unaged and aged epoxidised natural rubber modified asphalt [J]. Construction and Building Materials, 2016, 102: 190-199.

[4] ZHANG F, YU J. The research for high-performance SBR compound modified asphalt [J]. Construction & Building Materials, 2010, 24(3):410-418.

[5] 孙敏,郑木莲,毕玉峰,等.聚氨酯改性沥青改性机理和性能[J].交通运输工程学报,2019,19(2):49-58.

[6] 杨克红,蔺习雄,吕文姝,等.SBR改性沥青的稳定性评价[J].石油沥青,2021,35(4):19-24.

[7] 陈芳,杨秋菊,段婷,等.聚氨酯改性沥青的改性技术及相容性研究[J].公路交通技术,2022,38(1):1-6.

[8] APOSTOLIDIS P, LIU X, MAROCHO P, et al. Evaluation of epoxy modification in asphalt mastic[J]. Materials and Structures, 2020, 53(5):120.

[9] 邵树仁,吴和成,唐林,等.医用聚氨酯材料的研究及应用进展[J].聚氨酯工业,2022,37(2):1-6.

[10] 周爱军,李长存,黎树根.聚氨酯产业现状及其应用[J].合成纤维工业,2013,36(2):46-49.

[11] 金鑫,郭乃胜,尤占平,等.聚氨酯改性沥青研究现状及发展趋势[J].材料导报,2019,33(21):3686-3694.

[12] IZQUIERDO M, NAVARRO F, MARTÍNEZ-BOZA F, et al. Bituminous polyurethane foams for building applications: influence of bitumen hardness [J]. Construction and Building Materials, 2012, 30:706-713.

[13] CARRERA V, PARTAL P, GARCÍA-MORALES M, et al. Effect of processing on the rheological properties of poly-urethane/urea bituminous products [J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(9):1139-1145.

[14] CARRERA V, CUADRI A, GARCÍA-MORALES M, et al. Influence of the prepolymer molecular weight and free isocyanate content on the rheology of polyurethane modified bitumens[J]. European Polymer Journal, 2014, 57:151-159.

[15] 方剑,徐卫林.聚氨酯树脂应用及研究[J].武汉科技学院学报,2003,16(6):58-63.

[16] ZHANG Z P, SUN J, JIA M, et al. Effects of polyurethane thermoplastic elastomer on properties of asphalt binder and asphalt mixture [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2021, 33(3):04020477.

[17] 班孝义.聚氨酯(PU)改性沥青的制备与性能研究[D].西安:长安大学,2017.

[18] 马志君,赵可,曾德亮.一种水性聚氨酯环氧树脂改性乳化沥青,CN102321372B[P].2016-05-04.

[19] 梁皓,姜峰,李永振,等.聚醚型聚氨酯类注浆材料及沥青路面唧浆病害的处治方法,CN112159511A[P].2021-01-01.

[20] 刘至飞,陈宇亮,吴开,等.一种沥青路面半刚性基层病害处治用聚氨酯注浆材料,CN112646117A[P].2021-04-13.

[21] 李九苏,徐国栋,陈永真,等.一种沥青路面快速冷补修复方法及其应用,CN103570334B[P].2015-04-01.

[22] 徐光红,李璐,盛兴跃,等.一种聚氨酯沥青混凝土及其制备方法和用途,CN102617070B[P].2014-02-19.

[23] 孙雪伟,杨响,耿磊.一种高性能聚氨酯类沥青混凝土及其制备方法,CN107337379A[P].2017-11-10.

[24] 王志祥,许新权,吴传海,等.一种用于沥青路面裂缝修补的沥青液及其制备方法,CN107236313A[P].2017-10-10.

[25] 郭乃胜,金鑫.一种聚氨酯与岩沥青复合改性的沥青及其制备方法,CN112194908A[P].2021-01-08.

[26] 王畅铭,姚亮,于泳潭.一种快速修复沥青路面坑槽的有机/无机复合材料及其制备方法,CN104176988B[P].2016-04-06.

[27] 张荣辉，郑洋，罗旭东.一种改性聚氨酯乳化沥青混凝土及其制备方法和应用，CN105968293B[P].2019-09-06.
[28] 谭沛，温绮格.一种沥青路面用雾封层材料，CN109880387A[P].2019-06-14.
[29] 达瓦扎西，米玛次仁，陈先勇，等.一种用于沥青路面裂缝处治的改性硅酮密封胶及其制备方法，CN112226197B[P].2022-04-22.
[30] BAZMARA B, TAHERSIMA M, BEHRAVAN A. Influence of thermoplastic polyurethane and synthesized polyurethane additive in performance of asphalt pavements [J]. Construction and Building Materials, 2018, 166: 1-11.
[31] 张增平，彭江，朱永彪，等.聚氨酯改性沥青的制备及流变性能研究[J].聚氨酯工业，2020，35(5)：15-17.
[32] HESAMI S, SADEGHI V, AZIZI A. Investigation of modified bitumen's rheological properties with synthesized polyurethane by MDI-PPG reactive prepolymers [J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2021, 34(5): 614-632.
[33] ALFAQAWI R, AIREY G, PRESTI D L, et al. Effects of mineral fillers on bitumen mastic chemistry and rheology [M]. London: CRC Press, 2017: 359-364.
[34] WU S, MONTALVO L. Repurposing waste plastics into cleaner asphalt pavement materials: a critical literature review [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 280: 124355.
[35] LEI X, ZHANG H Y, CAO D W, et al. Properties of polyurethane-modified asphalt based on castor oil [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2017, 11(4): 15-21.
[36] SUN M, ZHENG M L, QU G Z, et al. Performance of polyurethane modified asphalt and its mixtures [J]. Construction and Building Materials, 2018, 191: 386-397.
[37] YU R, WANG Q, WANG W, et al. Polyurethane/graphene oxide nanocomposite and its modified asphalt binder: preparation, properties and molecular dynamics simulation[J]. Materials & Design, 2021, 209: 109994.
[38] WU S, LIU Q, XIE J, et al. Aging effects of ultraviolet lights with same dominant wavelength and different wavelength ranges on a hydrocarbon-based polymer (asphalt)[J]. Polymer Testing, 2019, 75: 64-75.
[39] FERNANDEZ-GOMEZ W D, QUINTANA H A R, DAZA C E, et al. The effects of environmental aging on Colombian asphalts[J]. Fuel, 2014, 115: 321-328.
[40] FANG J, TU J. Effect of ultraviolet (UV) aging on rheology properties and microstructure of polyurethane (PU) modified asphalt[J]. Materials Research Express, 2019, 6(12): 125318.
[41] SUN D, SUN G, ZHU X, et al. A comprehensive review on self-healing of asphalt materials: mechanism, model, characterization and enhancement [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2018, 256: 65-93.
[42] NAVARRO F J, PARTAL P, GARCÍA-MORALES M, et al. Bitumen modification with a low-molecular-weight reactive isocyanate-terminated polymer[J]. Fuel, 2007, 86(15): 2291-2299.
[43] POLACCO G, STASTNA J, BIONDI D, et al. Rheology of asphalts modified with glycidylmethacrylate functionalized polymers [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 280(2): 366-373.
[44] LYU L, LI D, CHEN Y X, et al. Dynamic chemistry based self-healing of asphalt modified by diselenide-crosslinked polyurethane elastomer [J]. Construction and Building Materials, 2021, 293: 123480.
[45] KARVE M, PATEL N K, POLARA S. Modification of asphalt using castor oil based polyurethane [J]. International Journal of Science and Research, 2016, 5(9): 159-161.
[46] PADHAN R K, GUPTA A A. Preparation and evaluation of waste PET derived polyurethane polymer modified bitumen through in situ polymerization reaction [J]. Construction and Building Materials, 2018, 158: 337-345.
[47] 丛林，杨帆，龚红仁.容留时间可调控的双组分热固性聚氨酯改性沥青及其制备，CN114316613A[P].2022-04-12.
[48] 何会新.聚氨酯改性沥青混合料在钢桥上的施工应用[C]//《施工技术》杂志社、亚太建设科技信息研究院有限公司.2020年全国土木工程施工技术交流会论文集(下册).北京：中交四公局第五工程有限公司，2020：112-116.
[49] 项柳福，朱慧芳，林汉忠，等.聚氨酯改性沥青混合料配比设计及其路用性能[J].公路，2021，66(10)：352-356.
[50] MIN S, 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.
[51] ZHANG Z P, SUN J, HUANG Z G, et al. A laboratory study of epoxy/polyurethane modified asphalt binders and mixtures suitable for flexible bridge deck pavement[J]. Construction and Building Materials, 2021, 274: 122084.
[52] 周怀恩.半刚性基层沥青路面裂缝处治技术研究[J].城市道桥与防洪，2021(8)：291-295.
[53] 梁松林.聚氨酯灌缝材料对沥青混合料路用性能的影响分析[J].西部交通科技，2021(4)：41-44.

[54] HE Q S, ZHANG H L, LI J, et al. Performance evaluation of polyurethane/epoxy resin modified asphalt as adhesive layer material for steel-UHPC composite bridge deck pavements[J]. Construction and Building Materials, 2021, 291: 123364.

[55] FU H, WANG C, NIU L, et al. Composition optimisation and performance evaluation of waterborne epoxy resin emulsified asphalt tack coat binder for pavement [J]. International Journal of Pavement Engineering, 2021, 2318: 1-15.

[56] YANG G L, WANG C H, FU H, et al. Waterborne epoxy resin-polyurethane-emulsified asphalt: preparation and properties[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2019, 31(11): 04019265.

[57] ZHANG Q, XU Y H, WEN Z G. Influence of water-borne epoxy resin content on performance of waterborne epoxy resin compound SBR modified emulsified asphalt for tack coat[J]. Construction and Building Materials, 2017, 153: 774-782.

[58] 常艳婷,陈忠达,张震,等.桥面沥青铺装环氧乳化沥青粘结层性能研究[J].材料导报,2015,29(18):103-107.

[59] LIU M M, HAN S, PAN J, et al. Study on cohesion performance of waterborne epoxy resin emulsified asphalt as interlayer materials [J]. Construction and Building Materials, 2018, 177: 72-82.

[60] XU L, LI X, ZONG Q D, et al. Chemical, morphological and rheological investigations of SBR/SBS modified asphalt emulsions with waterborne acrylate and polyurethane[J]. Construction and Building Materials, 2021, 272: 121972.

[61] LI L, LI J, ZHAO Y, et al. Performance study of polyurethane/silicon carbide composite repairing asphalt pavements[J]. Journal of Polymer Engineering, 2014, 34(4): 369-377.

[62] CHEN J, MA X, WANG H, et al. Experimental study on anti-icing and deicing performance of polyurethane concrete as road surface layer [J]. Construction and Building Materials, 2018, 161: 598-605.

[63] LU G Y, LIU P F, WANG Y H, et al. Development of a sustainable pervious pavement material using recycled ceramic aggregate and bio-based polyurethane binder [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 220: 1052-1060.

[64] LIU P, XING Q, WANG D, et al. Application of dynamic analysis in semi-analytical finite element method[J]. Materials, 2017, 10(9): 1010.

[65] TÖRZS T, LU G, MONTEIRO A O, et al. Hydraulic properties of polyurethane-bound permeable pavement materials considering unsaturated flow[J]. Construction and Building Materials, 2019, 212: 422-430.

[66] LU G Y, RENKEN L, LI T S, et al. Experimental study on the polyurethane-bound pervious mixtures in the application of permeable pavements [J]. Construction and Building Materials, 2019, 202: 838-850.

[67] XIE X G, LU G Y, LIU P F, et al. Evaluation of morphological characteristics of fine aggregate in asphalt pavement [J]. Construction and Building Materials, 2017, 139: 1-8.

[68] WANG D, LENG Z, HÜBEN M, et al. Photocatalytic pavements with epoxy-bonded TiO_2-containing spreading material [J]. Construction and Building Materials, 2016, 107: 44-51.

[69] RENKEN L, OESER M. Entwicklung von deckschichtmaterialien fuer versickerungsfaehige verkehrsflaechenbefestigungen auf basis alternativer bindemittel-teil 1: festigkeit, permeabilitaet, kornverlust/development of materials for permeable pavements based on polyurethane[J]. Straße Und Autobahn, 2015, 66(9): 601-608.

[70] WANG Y P, YE J F, LIU Y H, et al. Influence of freeze-thaw cycles on properties of asphalt-modified epoxy repair materials [J]. Construction and Building Materials, 2013, 41: 580-585.

[71] LENG C, LU G Y, GAO J L, et al. Sustainable green pavement using bio-based polyurethane binder in tunnel [J]. Materials, 2019, 12(12): 1990.

(责任编辑:王 媛)