

文章编号:1007-9629(2021)03-0644-05

混凝土修复用抗紫外改性异佛尔酮二胺

刘 琳^{1,2}, 戴正华²

(1. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点试验室, 上海 201804;

2. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804)

摘要:以液体双酚 A 环氧树脂为基体,采用腰果酚和甲醛对异佛尔酮二胺(IPDA)固化剂进行改性.结果表明:在腰果酚、甲醛和 IPDA 的质量比为 1.0 : 1.1 : 1.2,反应时间为 3 h,反应温度为 90 ℃ 的条件下,改性 IPDA 固化剂性能最优;改性 IPDA 固化剂不仅符合混凝土路面修复的力学性能要求,还大幅提高了其抗 UV 老化性能.

关键词:环氧树脂;固化剂;增韧;混凝土;修复

中图分类号:TQ317.9

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.03.027

UV Resistance Modified Isophorone Diamine for Concrete Repair

LIU Lin^{1,2}, DAI Zhenghua²

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: By using bisphenol A epoxy resin as the matrix, cardanol and methanal were used to modify isophorone diamine(IPDA) curing agent. The results show that when the mass ratio of cardanol, methanal and IPDA is 1.0 : 1.1 : 1.2, the reaction time is 3 h, and the reaction temperature is 90 ℃, the modified IPDA curing agent has the best performance. The modified IPDA curing agent not only meets the mechanical requirements of concrete repair, but also greatly improves its anti-UV aging property.

Key words: epoxy resin; curing agent; toughening; concrete; repair

在长久的使用过程中,混凝土路面会产生裂缝、板底脱空、唧泥和断板等缺陷.为了确保混凝土路面的正常使用,必须对其缺陷部分进行修补,从而恢复路面的结构和使用性能.在众多修复材料中,环氧类材料以其优异的附着力、突出的力学性能、较小的固化收缩率和绝佳的储存稳定性等特点,已经成为结构加固修补工程中最为重要的材料之一^[1-2].研究发现,市场上现有产品虽然各项性能优异,但耐 UV 老化性能较弱,难以适应严苛的户外环境.

本研究利用腰果酚、甲醛来改性异佛尔酮二胺(IPDA)固化剂,期望通过引入酚羟基提高其耐 UV 老化性能^[3-6],同时探究了最佳的改性工艺条件,希望改性后的 IPDA 固化剂能够适应严苛的户外环境.

1 试验

1.1 试验原料

腰果酚:工业级,阿拉丁试剂;甲醛:工业级,国药试剂有限公司提供;双酚 A 环氧树脂(Der331):工业级,陶氏化学(上海)有限公司提供;聚酰胺(A350A):工业级,空气化工产品气体生产(上海)有限公司提供;IPDA:工业级,巴斯夫中国有限公司提供;苯甲醇:工业级,国药试剂有限公司提供;B5:改性 IPDA 固化剂的参比样,市售.

1.2 试验仪器

真空干燥箱:DZF—6020 型,上海一恒科技有限公司生产;万能试验机:Instron1185 型,美国 Instron 公司生产;差示量热扫描仪:美国 Perkin Elmer 公司

收稿日期:2019-11-21; 修订日期:2020-04-15

第一作者:刘 琳(1964—),女,江苏海安人,同济大学副教授,硕士生导师,博士. E-mail:llsp@tongji.edu.cn

生产;抗冲击仪:Elcometer 1615 型,英国 Elcometer 公司生产;傅里叶红外光谱仪(FTIR):Thermo IS10 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产;UV 老化试验箱:Qlab UV 型,美国 Q-Lab 公司生产。

1.3 试验方法

(1)将一定量的腰果酚加入到装有 40℃ 恒温纯净水的烧瓶中,在该温度下边搅拌边逐滴加入 IPDA 固化剂,滴加完以后再加入甲醛并搅拌均匀;然后将加热装置升温到 100℃ 进行反应,反应一定的时间后降温,接上冷凝管减压蒸馏,最终得到改性 IPDA 固化剂。

(2)将改性 IPDA 固化剂与 Der331 按质量比 1:3 混合以制备测试样品,在室温下固化 7 d 后,测试其附着力、硬度和耐冲击等性能,以确定最佳改性配方和工艺条件。

(3)将改性 IPDA 固化剂与 A350A 按质量比

1:1 复配为最终的固化剂,再添加笨甲醇为稀释剂,然后与 Der331 按照质量比 1:1 配成样品 A,和参比样 B5 一起按 GB/T 2568—1995《树脂浇注体拉伸性能试验方法》、GB/T 2569—1995《树脂浇铸体压缩性能试验方法》、GB/T 7124—2008《胶粘剂拉伸剪切强度的测定(刚性材料对刚性材料)》制样,包括拉伸试样、压缩试样和钢对钢搭接剪切试样并进行测试。固化条件均为室温、7 d。

2 结果与讨论

2.1 改性 IPDA 固化剂的红外光谱

利用腰果酚、甲醛和 IPDA 固化剂通过曼尼希反应,得到改性 IPDA 固化剂。反应过程如图 1 所示。由图 1 可见,改性 IPDA 固化剂的结构式中出现了酚羟基^[7-8]。

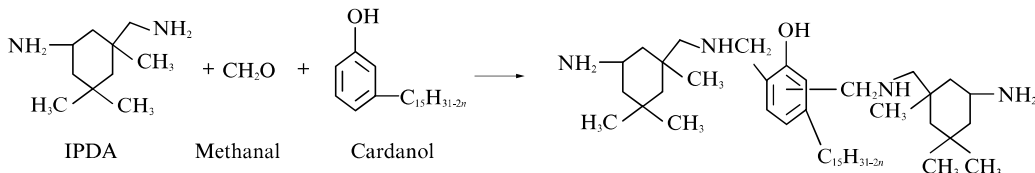


图 1 改性 IPDA 固化剂的化学反应式

Fig. 1 Chemical reaction formula of modified IPDA curing agent

改性前后 IPDA 固化剂的红外光谱如图 2 所示。由图 2 可见:(1)改性 IPDA 固化剂在 3 400~2 900 cm^{-1} 范围内吸收峰变宽。这是因为在改性过程中生成了亚胺基,亚胺基在 3 400 cm^{-1} 位置有不对称伸缩峰和对称伸缩峰,与酚羟基峰峰位发生重叠,在 2 950 cm^{-1} 出现了甲基亚甲基的吸收峰。(2)在 1 600 cm^{-1} 位置出现了吸收峰的下降,说明腰果酚上的羟基与 IPDA 固化剂上面的胺基发生了化学反应。(3)在 1 300 cm^{-1} 位置的吸收峰加强。这是由于甲基和亚甲基增加所致,在 1 100 cm^{-1} 处的吸收峰是因为 C—N 的键峰。由此表明腰果酚成功接入了 IPDA 固化剂。

2.2 改性 IPDA 固化剂工艺条件的确定

通过调整各原材料的质量比、反应时间和反应温度,用制备产物的附着力作为评判标准,以选择最佳工艺条件。由于甲醛与 IPDA 固化剂质量比在 1:1 附近时反应比较充分。因此,选择甲醛与 IPDA 固化剂质量比为 1.0:0.9、1.0:1.0 和 1.0:1.1,反应时间根据产率达到 95% 以上所需要的温度和时间来设置,分别为 90℃、3 h,80℃、4 h,70℃、5 h。表 1 为改性 IPDA 固化剂工艺参数对附着力的影响。由表 1 可见:反应条件对 IPDA

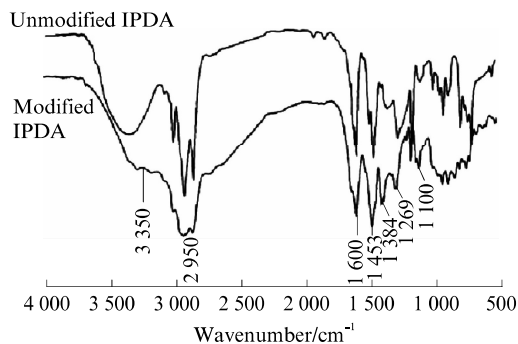


图 2 改性前后 IPDA 固化剂的红外图谱

Fig. 2 FTIR spectra of IPDA curing agent before and after modified

固化剂改性的影响是不同的,并没有直接线性关系;方案 9,即甲醛与 IPDA 质量比为 1.0:1.1,反应时间为 3 h,反应温度为 90℃ 时,改性 IPDA 固化剂的性能最优。

在反应时间为 3 h,反应温度为 90℃ 时,添加腰果酚,调节 3 种原料的配比,得到如表 2 所示的试验结果。表中硬度为铅笔硬度。由表 2 可见:当腰果酚含量逐步增大时,改性 IPDA 固化剂黏度有比较大的浮动,胺值基本不变,硬度、附着力和耐冲击性有一定程度的变化;当 $m(\text{methanal}) : m(\text{IPDA}) :$

表 1 改性 IPDA 固化剂工艺参数对附着力的影响
Table 1 Effect of process parameters on adhesion of modified IPDA curing agent

No.	$m(\text{methanal}) : m(\text{IPDA})$	Time/h	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Adhesion/grade
1	1.0 : 0.9	5	70	2
2	1.0 : 0.9	4	80	2
3	1.0 : 0.9	3	90	4
4	1.0 : 1.0	5	70	2
5	1.0 : 1.0	4	80	2
6	1.0 : 1.0	3	90	3
7	1.0 : 1.1	5	70	2
8	1.0 : 1.1	4	80	2
9	1.0 : 1.1	3	90	1

$m(\text{cardanol}) = 1.0 : 1.1 : 1.2$ 时,其性能最好.因此,当 $m(\text{methanal}) : m(\text{IPDA}) : m(\text{cardanol}) = 1.0 : 1.1 : 1.2$,反应时间为 3 h,反应温度为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的时候,改性 IPDA 固化剂的效果最好.

将改性前后 IPDA 固化剂分别与 Der331 进行固化,测试固化产物的热重曲线、力学性能和耐化学性^[9-12],结果分别如图 3 和表 3 所示.由图 3 可见,添加未改性 IPDA 固化剂的固化物在 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近有热失重,而添加改性 IPDA 固化剂的固化物有良好的耐热性.由表 3 可见,添加改性 IPDA 固化剂的固化物力学性能和耐化学性均高于添加未改性 IPDA 固化剂的固化物,由此可见在改性过程中生成了酚羟基,并且稳定性良好.

表 2 腰果酚含量对改性 IPDA 固化剂性能的影响
Table 2 Effect of content of cardanol on performance of modified IPDA curing agent

No.	$m(\text{methanal}) : m(\text{IPDA}) : m(\text{cardanol})$	Amine value(KOH)/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Viscosity/ ($\text{mPa} \cdot \text{s}^{-1}$)	Hardness/ H	Adhesion/ grade	Impact/ ($\text{kg} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Touch dry/h	Hard dry/h
1	1.0 : 1.1 : 0.8	237	2 880	1H	1	40	1.5	24.0
2	1.0 : 1.1 : 0.9	242	3 365	2H	1	40	2.0	26.0
3	1.0 : 1.1 : 1.0	245	3 706	HB	2	40	2.5	28.0
4	1.0 : 1.1 : 1.1	246	3 341	2H	1	40	1.5	24.0
5	1.0 : 1.1 : 1.2	248	2 774	3H	1	50	1.0	22.0
6	1.0 : 1.1 : 1.3	252	2 110	2H	2	45	0.5	20.0

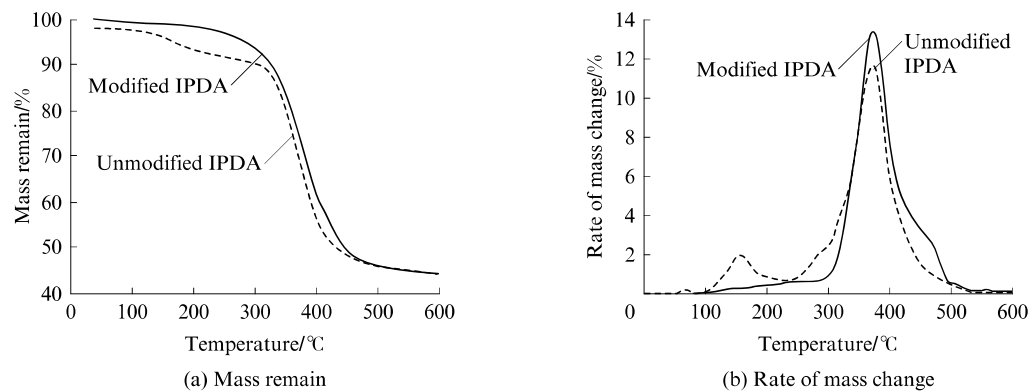


图 3 双酚 A 环氧树脂与改性前后 IPDA 固化剂固化产物的热重曲线
Fig. 3 TGA curves of product from epoxy resin and unmodified IPDA or modified IPDA

表 3 双酚 A 环氧树脂与改性前后 IPDA 固化剂固化产物的力学性能和耐化学性
Table 3 Mechanical property and chemical resistance of product from epoxy resin and unmodified IPDA or modified IPDA

Curing agent	Tensile strength/ MPa	Flexural strength/ MPa	Chemical resistance	
			10% H_2SO_4	10% NaOH
Unmodified IPDA	44.0	43.5	Good	Good
Modified IPDA	47.6	49.5	Excellent	Excellent

2.3 改性固化剂与参比样性能对比

通过以上一系列的试验,将最终得到的改性 IPDA 固化剂与 A350A 按照质量比 1 : 1 复配,作为最终的环氧树脂固化剂.添加苯甲醇作为稀释剂,然后与 Der331 按照质量比 1 : 1 配成环氧树脂-胺固化剂体系,简称为样品 A.将市售产品 B5 作为参比样,测试该体系下固化产物的力学性能并进行耐 UV 测试,结果见表 4.由表 4 可见:样品 A 的力学

性能均能达到 GB 50728—2011《工程结构加固材料安全性鉴定技术规范》要求,而且对 C30 级混凝土具有良好的附着力,破坏程度可达基材破坏;抗拉强度在经过 UV 老化测试后并没有剧烈的变化,但是伸长率下降非常明显,样品 A 伸长率降低了 70%,而 B5 降低了 97%。图 4 为样品 A 和 B5 的耐 UV 老化对比。由图 4 可见,样品 B5 经过 UV 老化后呈现出了非常明显的粉化点。由此可见,样品 A 不仅能够满足市场性能要求,还展现出了优异的耐 UV 老化性能。

表 4 样品 A 和 B5 性能对比
Table 4 Performance comparison of sample A and B5

Item	A	B5
Tensile strength/MPa	13.3	15.5
Elongation/%	49.0	49.8
Tensile strength at 7 d under UV/MPa	14.9	19.7
Elongation at 7 d under UV/%	16.2	17.0
Tensile strength at 14 d under UV/MPa	12.9	14.9
Elongation at 14 d under UV/%	13.5	1.5
Tensile strength at 28 d under UV/MPa	12.7	13.5
Elongation at 28 d under UV/%	14.8	1.4
Lap shear strength/MPa	17.0	16.0
Adhesion on C30 concrete/MPa	2.5	2.3

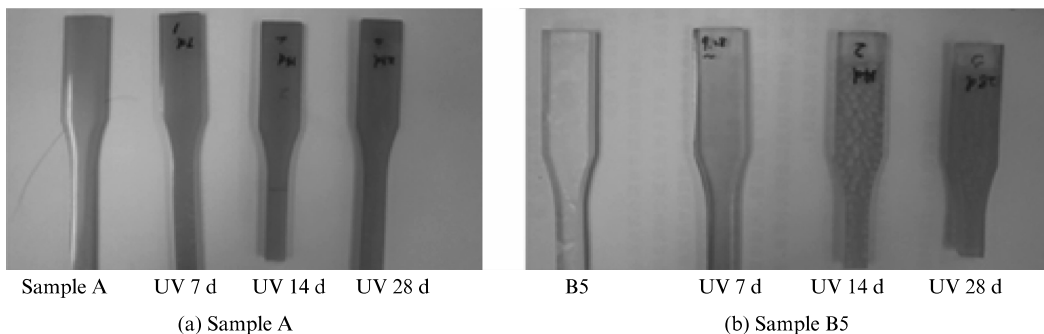


图 4 样品 A 和 B5 的耐 UV 老化性能对比
Fig. 4 UV resistance comparison between sample A and B5

3 结论

(1)在腰果酚、甲醛和 IPDA 固化剂的质量比为 1.0 : 1.1 : 1.2,反应时间为 3 h,反应温度为 90 ℃ 的条件下,改性 IPDA 固化剂的效果最好。

(2)改性 IPDA 固化剂具有更好的耐热性,同时力学性能和耐化学性也都有提升。

(3)使用改性 IPDA 固化剂与聚酰胺 A350A 按照质量比 1 : 1 复配作为改性固化剂体系,改性产品性能均能符合国标要求,同时大幅提升了其抗 UV 老化性能。

参考文献:

- [1] ZHANG M, GE Z, BI F, et al. Study on the synthesis, thermal performance and quantum chemistry of 2-dinitromethyl-5-nitrotetrazole[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2013, 36: 14-19.
- [2] 陈忠达, 张登良. 水泥混凝土路面裂缝环氧灌浆材料的试验研究[J]. 西安公路交通大学学报, 1997, 17(3): 14-17.
CHEN Zhongda, ZHANG Dengliang. Experimental study on epoxy grouting material for cracks in cement concrete pavement[J]. Journal of Xi'an Road and Traffic University, 1997, 17(3): 14-17. (in Chinese)
- [3] BALGUDE D, SABNIS A, GHOSH S K. Synthesis and characterization of cardanol based reactive polyamide for epoxy

coating application[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 104: 250-262.

- [4] ZHANG K, HUANG C, FANG Q, et al. Synthesis of a self-emulsifiable waterborne epoxy curing agent based on glycidyl tertiary carboxylic ester and its cure characteristics[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134: 442466.
- [5] LIU X, WANG Y, CAO Y, et al. Study of dextrin-derived curing agent for waterborne epoxy adhesive[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(3): 1180-1184.
- [6] 赵立英, 金平平, 刘平安. 非离子型水性环氧固化剂的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(9): 20-23.
ZHAO Liying, JIN Pingping, LIU Ping'an. Preparation and properties of non-ionic waterborne epoxy curing agent[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(9): 20-23. (in Chinese)
- [7] 左凌茹, 张军营, 程珏, 等. 异氰酸酯/环氧树脂固化反应及固化动力学研究[C]//中国聚氨酯工业协会第十六次年会. 深圳: [s. n.], 2012: 541-547.
ZUO Junru, ZHANG Junying, CHENG Jue, et al. Study on curing reaction and curing kinetics of isocyanate/epoxy resin [C]//16th Annual Meeting of China Polyurethane Industry Association. Shenzhen: [s. n.], 2012: 541-547. (in Chinese)
- [8] 左凌茹, 程珏, 林欣, 等. 异氰酸酯/环氧树脂的固化机理[J]. 化工学报, 2012(8): 2629-2634.
ZUO Junru, CHENG Jue, LIN Xin, et al. Curing mechanism of isocyanate/epoxy resin[J]. Journal of Chemical Industry, 2012 (8): 2629-2634. (in Chinese)

(下转第 655 页)