

高性能丙烯酸类混凝土裂缝修补材料的制备

耿 飞¹ 高培伟¹ 徐少云¹ 刘 冰² 吕兆萍² 娄山宁²

(1. 南京航空航天大学航空宇航学院, 南京, 210016; 2. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京, 210016)

摘要:以甲基丙烯酸甲酯为主剂、甲基丙烯酸丁酯为增韧剂、环氧树脂为改性剂,在过氧化苯甲酰和自制胺类体系作用下,采用正交实验开展了高性能丙烯酸类混凝土裂缝修补材料的制备研究,分析了各组分用量对修补材料初始黏度、抗拉强度、断裂伸长率及粘结强度等性能的影响,获得各组分最佳配比;测试了修补材料的抗紫外老化性能,并通过红外分析探讨了实验机理。研究表明,修补材料的初始黏度可达 100~300 mPa·s,固化时间在 1 h 左右,与水泥胶砂试件的粘结强度达 7.0 MPa,自身抗拉强度超过 30 MPa,抗老化性能良好,能较好满足混凝土裂缝加固修补工程的需要。

关键词:丙烯酸类;低黏度;室温固化;混凝土;裂缝修补

中图分类号: TU581.3

文献标志码: A

文章编号: 1005-2615(2013)02-0255-05

Study on Repairing Material Made of High Performance Crylic Acid Species for Concrete Pavement Cracks

Geng Fei¹, Gao Peiwei¹, Xu Shaoyun¹, Liu Bing², Lü Zhaoping², Lou Shanning²

(1. College of Aerospace Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics,

Nanjing, 210016, China; 2. College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 210016, China)

Abstract: Under the conditions of methyl methacrylate (MMA) as main agent, butyl methacrylate (BMA) as toughening agent and epoxy resin as modifying agent, it applies the orthogonal experiment design to prepare the high performance crylic materials for concrete crack curing in the system of Benzoyl peroxide and amine. It analyzes the effects of every single component of the crack-curing materials on initial viscosity, tensile strength, breaking elongation and bonding strength to achieve the optimal proportions. It tests the ultraviolet aging property of the crack-curing materials and then draws out the experimental mechanism based on infrared analysis. The investigation results present that the crack-curing materials meet the requirements of reinforcement of concrete since the initial viscosity is 100 ~ 300 mPa·s, the curing time is about 1 h, the bonding strength of mortar samples reaches to 7.0 MPa and the tensile strength is above 30 MPa, as well as the other properties are significantly improved.

Key words: crylic acid species; low viscosity; room-temperature curing; concrete; cracks repairing

混凝土是一种非均质的脆性材料,由于材料自身因素及外界条件作用难免会出现开裂等工程质量问题。目前有不少专注于混凝土道面裂缝控制

和修补材料的研究^[1-3],但多采用水泥基修补材料盖被的方法进行修补,该方法不仅工程量巨大,所需周期较长,而且会使修补后的混凝土道面有不同

基金项目:国家自然科学基金(60672166)资助项目;江苏省六大人才高峰基金(2012-JZ-010)资助项目。

收稿日期: 2012-03-17; **修订日期:** 2012-12-17

通信作者: 高培伟,男,教授,博士生导师,1963年生, E-mail: gpw1963@nuaa.edu.cn。

程度的增高,不适宜多次修补;更重要的是,硫酸盐侵蚀、碱集料反应等劣化因素同样会导致盖被混凝土的破坏^[4-5]。

若在裂缝产生的早期就对其进行及时修补,便能降低修补成本并减少对交通的不利影响。聚合物类修补材料在这方面具有独特的优势^[6],具有强度高、韧性和化学稳定性好等优点,且与旧混凝土有良好的粘结力。环氧树脂是最为广泛应用的一类混凝土修补材料,但由于环氧树脂的黏度较大,不适合直接用于细裂缝(宽度<0.1 mm)的修补^[7-8],而且在实际工程中发现用环氧树脂修补过的混凝土脆性较大,不能经受冲击。丙烯酸酯类修补材料因其结构中的羰基具有很强的氢键性质,具有较低的黏度、良好的力学性能且能与环氧树脂混溶,目前将两者的性质结合研发新型材料是一个热点^[9-12]。

本文以甲基丙烯酸甲酯为主要单体,优选增塑剂、引发剂、改性剂和固化剂,通过本体聚合生成一种新型无溶剂的混凝土裂缝修补材料,采用正交实验方法研究了各原料组分对修补材料力学性能的影响,确定了最佳配方。

1 实验部分

1.1 原 料

反应单体:甲基丙烯酸甲酯(Methyl methacrylate, MMA),易聚合,能与醇、醚混溶,微溶于水,工业级。增塑剂:甲基丙烯酸丁酯(Butyl methacrylate, BMA),化学纯,其分子中具有较大的丁基基团,可以在聚合时增加分子链间的距离,改善环氧甲基丙烯酸酯固化后的脆性,而且在引发剂的作用下与甲基丙烯酸甲酯可进行共聚合,形成的共聚物在自然条件下不易挥发。引发剂:过氧化苯甲酰(Benzoyl peroxide, BPO),化学纯,其分解产生的苯环自由基具有一定的得电子能力,在一定温度条件下能够夺取环氧树脂上的—CH 及—CH₂ 上的 H 自由基,使其成为自由基聚合的活性点,引发丙烯酸酯单体与环氧树脂反应,形成共聚物。环氧树脂:E-44,其分子中醚键旁的活泼亚甲基和叔碳原子较多,在自由基引发下形成的反应活性点也相对较多,反应几率增大,同时引入更多刚性苯环,使其硬度、拉伸强度等力学性能更为优异,同时市场价格较低。固化剂 E:叔胺类,自制。

1.2 裂缝修补胶(注射剂)基本性能指标

《混凝土结构加固设计规范》GB 50367—2006 规定的混凝土裂缝修补胶性能指标如表 1 所示。

表 1 裂缝修补胶(注射剂)基本性能指标

检验项目	性能或质量指标	实验依据
钢-钢抗拉剪强度/ MPa	≥10	GB/T 7124
抗拉强度/MPa	≥20	GB/T 2568
胶体性能 受拉弹性模量/ MPa	≥1 500	GB/T 2568
抗压强度/MPa	≥50	GB/T 2569
抗弯强度/MPa	≥30,且不得呈脆性(碎裂状)破坏	GB/T 2570
不挥发物含量(固体含量)	≥99%	GB/T 14683
可灌注性	在产品说明书规定压力下能注入宽度为 0.1 mm 的裂缝	现场试灌注,固化后取芯样检验

1.3 丙烯酸酯-环氧胶粘剂的合成

在三颈烧瓶中加入一定量的 MMA、环氧树脂 E-44、增塑剂与引发剂,电动搅拌下至固体完全溶解后,在设定温度下加热,反应至一定时间后取出冷却至室温,成为修补材料的初聚物,测量初始黏度。向冷却至室温的初聚物,加入一定量的自制固化剂 E,搅拌待放热时,灌注到模具中成形制备浇铸体抗拉试样,并粘结试块。

1.4 性能测试与结构表征

(1)修补材料的性能指标均按表 1 规定的实验方法进行测试。

(2)胶砂试样粘结强度:采用 DKZ-5000 型电动抗折试验机,参照日本《建筑物修补用环氧树脂注入式粘合剂》JIS A6024—2008 将粘结试样折断。

(3)初始黏度:由上海昌吉地质仪器有限公司生产的 NDJ-1 型旋转黏度计测试。

(4)紫外光老化实验:参照 GB/T 16422.3—1997 进行,采用波长为 253.7 nm、功率为 80 W 的荧光紫外灯照射。试件放在紫外灯下约 50 cm 处,照射 50 d 后测定试件的拉伸强度和断裂伸长率。

1.5 正交实验

在探索实验的基础上,应用正交实验进行丙烯酸酯-环氧修补材料的合成和固化实验,获得 MMA、环氧树脂 E-44, BMA, BPO 及固化剂 E 各组分最佳配方。

2 结果与讨论

2.1 正交实验设计

在进行了一些初步实验后,对影响修补材料性能的 5 个组分设计了正交实验 L₁₈(3⁵),各组分及水平如表 2 所示。并以材料的抗拉强度、断裂伸长率

及对胶砂试块的粘结强度对各组分进行考察,实验结果与分析如表 3 所示,K1,K2 和 K3 分别为各因素第 1,2 和 3 水平所对应的实验指标和,R 为极差。

表 2 正交实验因素与水平

水平	因素				
	A	B	C	D	E
	MMA/ml	BMA/ml	BPO/g	EP/g	E/g
1	30	10	1.6	4	0.3
2	40	15	1.8	8	0.5
3	50	20	2.0	12	0.7

表 3 正交实验结果分析

编号		因素				
		A	B	C	D	E
抗拉强度 / MPa	K1	14.733	20.767	23.283	25.700	26.590
	K2	21.500	23.400	22.183	22.000	23.805
	K3	31.183	23.250	21.950	19.717	16.710
	R	16.450	2.633	1.333	5.983	9.880
断裂伸长率 / %	K1	5.783	3.700	4.267	4.250	7.633
	K2	3.917	4.533	4.183	6.667	4.300
	K3	5.133	6.600	6.383	3.917	2.900
	R	1.866	2.900	2.200	2.750	4.733
粘结强度 / MPa	K1	6.283	5.767	5.667	6.617	6.050
	K2	5.550	5.667	6.017	5.450	6.267
	K3	5.550	5.950	5.700	5.317	5.067
	R	0.733	0.283	0.350	1.300	1.200

2.2 各因素对修补材料性能的影响

2.2.1 因素 A 对修补材料力学性能的影响

随着 MMA 用量的增大,材料的抗拉强度增长明显,而断裂伸长率与对胶砂试块的粘结强度总体呈现下降趋势,这是因为生成的 PMMA 具有一定的刚性。随着材料中 PMMA 链段的增加,伸长率下降,材料的韧性降低,使得材料受冲击时容易开裂;若 MMA 的加入量太低,又会导致材料的抗

度拉强较差。综合考虑,MMA 的最佳加入量为 50 ml。

2.2.2 因素 B 对修补材料力学性能的影响

BMA 作为材料的内增塑剂,随其用量的增加,材料的断裂伸长率明显地增加,这是因为 BMA 上的丁基比 MMA 上的甲基链长,分子链间的距离增大,作用力减小,使得材料的断裂伸长率增加,提高了材料的韧性。对材料的抗拉强度和粘结强度的影响不明显。从降低成本的角度分析,选择加入量为 15 ml。

2.2.3 因素 C 对修补材料力学性能的影响

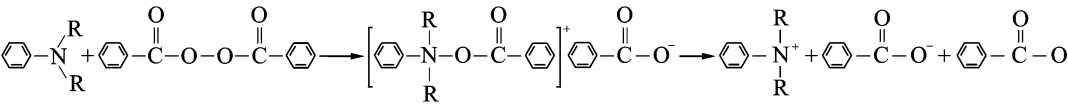
BPO 既是反应的引发剂又在环氧树脂与丙烯酸酯的反应中起一定的作用,表 3 中显示,其用量的增加,导致材料的断裂伸长率增加,抗拉强度和粘结强度下降。原因是 BPO 的加入量太大会导致反应时间过短,不利于环氧树脂与丙烯酸酯之间的交联从而导致断裂伸长率增加,粘结强度和抗拉强度下降。若加入量较少,在材料的固化过程中又会出现固化不完全,甚至不固化的情况。因此,选择其用量为 1.6 g。

2.2.4 因素 D 对修补材料力学性能的影响

随着环氧树脂加入量的增加,断裂伸率先增加后下降,抗拉强度和粘结强度呈现下降的趋势。这是由于 BPO 加入量的限制,使得部分环氧树脂未参加聚合反应,混杂在材料中使得分子链间距离加大,减弱了分子链间的相互作用,从而导致材料的抗拉性能和粘结强度下降。从增加材料的韧性角度分析,环氧树脂的加入量以 8 g 为佳。

2.2.5 因素 E 对修补材料力学性能的影响

自制胺类作为材料在室温下的固化剂,随着其用量的增加,抗拉强度与断裂伸长率明显降低,这是因为室温下胺类与 BPO 作用分解产生大量自由基,方程式如下



由动力学链长公式为

ν = (k_p / (2(f k_d k_t)^{1/2})) * ([M] / [I]^{1/2})

式中:k_p 为链增长速率常数;[M]为单体浓度;f 为引发剂效率;k_d 为引发剂分解速率常数;k_t 为链终止速率常数;[I]为引发剂浓度。

由动力学链长公式得知:在一定转化率下,动力学链长与引发剂浓度的平方根成反比^[13]。因

此,增大自由基的浓度会缩短聚合物的链长,使得产物分子量降低,从而造成材料的抗拉强度下降,脆性增加,断裂伸长率和粘结强度下降。由于胺类固化剂有一定的毒性,在不影响材料性能的前提下尽可能减少其加入量,其最佳加入量为 0.5 g。

2.3 最佳配方的确定

采用环氧树脂作为丙烯酸酯的改性剂,在综合考虑断裂抗拉强度、伸长率及粘结强度的基础上,

确定了修补材料的最佳配方为 $A_3B_2C_1D_2E_2$ 。将所得的最佳配方进行重复实验并与某市售裂缝修补材料对比,结果如表 4 所示。

表 4 修补材料的性能比较

检验项目	性能或质量指标		
	最佳配方	某市售修补材料	规定指标
钢-钢抗拉剪强度/MPa	10.5	18	≥ 10
胶砂试样粘结强度/MPa	7.0	6	
抗拉强度/MPa	35	27	≥ 20
受拉弹性模量/MPa	2 000	1 650	$\geq 1\,500$
抗压强度/MPa	84.5	65	≥ 50
抗弯强度/MPa	70.5	62	≥ 30 ,韧性破坏
不挥发物含量/%	99.7	99.7	≥ 99
初始黏度/(mPa·s/20℃)	100~300	100~500	
可灌注性(裂缝宽度/mm)	0.1~0.5	0.1~0.5	在产品说明书规定压力下能注入宽度为 0.1 mm 的裂缝

由表 4 可知,所得最佳配方的大部分性能指标优于混凝土加固规范中的要求及某些市售修补材料,且该材料的初始黏度较低,为 100~300 mPa·s,可灌入微细裂缝中,固化时间在 1 h 左右且可调,适合混凝土裂缝的快速修补。图 1 是修补材料粘结断裂水泥胶砂标准试件经抗折后的典型破坏情况,断裂处并不在原来的粘结位置,表明粘结强度已超过基体强度。

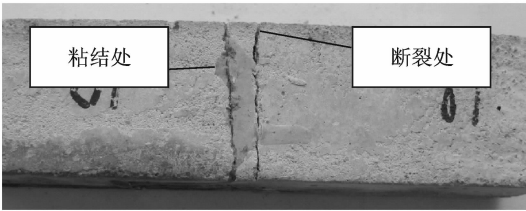


图 1 水泥胶砂试件修补后的典型抗折破坏

2.4 修复材料耐紫外光老化性能

从图 2 可看出,在紫外老化 50 d 后,修补材料的拉伸强度与断裂伸长率都出现了微幅下降,拉伸强度值由 35.5 MPa 降至 35.1 MPa,下降约 1.1%,断裂伸长率由 5.81%降至 5.65%,降幅约 2.6%。因反应产物形成网状聚合物,紫外光照射产生的氢过氧化物自由基难以使分子链完全断裂,故耐紫外光老化性能较好。

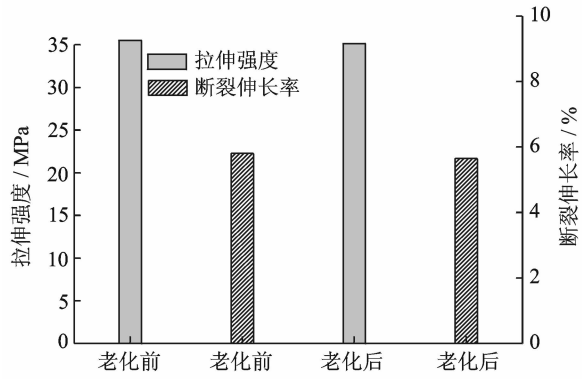


图 2 紫外光老化后修补材料的性能

2.5 修补材料初聚物的红外光谱

对比图 3,4 可以看出,1 729 cm^{-1} 处为酯基的特征吸收峰,1 607 和 1 509 cm^{-1} 为苯环上 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰,1 384 cm^{-1} 为季碳原子上连接的两个 $-\text{CH}_3$ 剪式振动吸收峰,1 297 和 1 151 cm^{-1} 处为脂肪芳香醚键的特征吸收峰。831 cm^{-1} 为苯环 1,4 取代 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动的特征吸收峰。羟基在 3 497 cm^{-1} 的强吸收峰及环氧基在 910 cm^{-1} 附近的较强特征吸收峰已基本消失。由此可以判断,在预聚物中,环氧树脂上的羟基与丙烯酸之间在 BPO 的作用下发生了反应,并非简单共混。

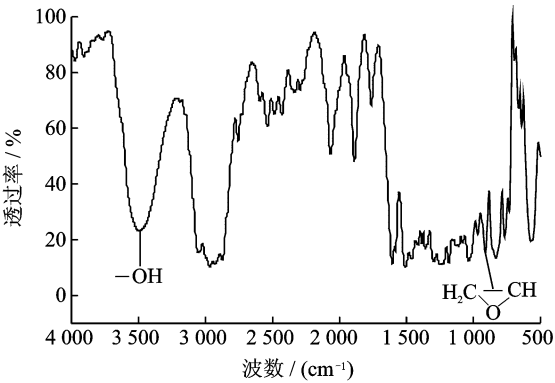


图 3 环氧树脂(E-44)红外光谱图

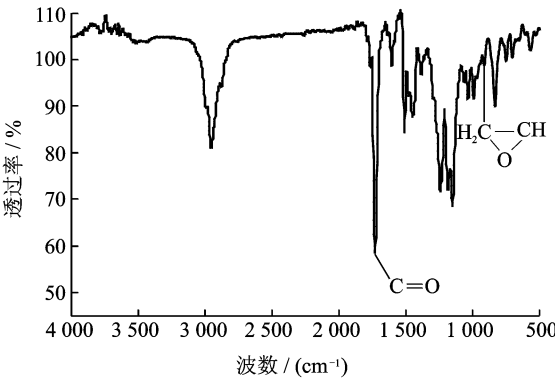


图 4 修补材料初聚物红外光谱图

3 结 论

(1)通过正交实验探讨了各因素对力学性能的影响,并确定了各组分的最佳配比 $A_3B_2C_1D_2E_2$,该配方制备修补材料的综合性能优良,超过现行规范所规定的指标。

(2)修补材料的抗紫外老化性能良好,原料组分环氧树脂上的羟基在BPO的作用下与丙烯酸酯间发生了化学反应,材料为化学改性而非单纯的物理混合。

(3)该材料制备工艺简单,固化时间可调,无溶剂,黏度低,渗透性能好,适合混凝土道面的早期微裂缝的修补。

参考文献:

- [1] 李小燕,高培伟,林晖,等. 混凝土道面裂缝修补材料研究现状及展望[J]. 江苏建材,2007(4):22-25.
Li Xiaoyan, Gao Peiwei, Lin Hui, et al. Research situation and outlook of the concrete road surface crack repair materials[J]. Jiangsu Building Materials, 2007(4):22-25.
- [2] Gao Peiwei, Geng Fei, Lu Xiaolin. Hydration and expansion properties of novel concrete expansive agent[J]. Key Engineering Materials, 2009(405/406):267-271.
- [3] Gao Peiwei, Lu Xiaolin, Geng Fei, et al. Production of MgO-type expansive agent in dam concrete by use of industrial by-products[J]. Building and Environment, 2008,43(4):453-457.
- [4] 周虎鑫,陈荣生. 机场水泥混凝土加铺层温度翘曲应力研究[J]. 中国公路学报,1998,11(4):18-22.
Zhou Huxin, Chen Rongsheng. Study of thermal curling stresses about cement concrete covering of airport pavement[J]. China Journal of Highway and Transport, 1998,11(4):18-22.

- [5] 侯捷,林晖,卢小琳,等. 新型道路修补材料研制及微观分析[J]. 世界科技研究与发展,2005,27(4):84-87.
Hou Jie, Lin Hui, Lu Xiaolin, et al. Investigation and microstructure analysis on pavement repairing materials[J]. World Sci-Tech R & D, 2005,27(4):84-87.
- [6] Plum D R. The behavior of polymer materials in concrete repair and factors influencing selection[J]. The Structural Engineer, 1990(9):337-345.
- [7] Varley R J. Toughening of epoxy resin systems using low-viscosity additives[J]. The Structural Engineer, 2004,53(1):78-84.
- [8] French W C. Epoxy repair techniques for moderate earthquake damage [J]. ACI Structural Journal, 1990,87(4):416-424.
- [9] Zaioncz S, Silva A A, Sirqueira A S, et al. Toughening of epoxy resin by methyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate copolymers: The effect of copolymer composition[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2007,292(12):1263-1270.
- [10] Shin S, Jang J. The effect of amine/epoxy ratio on the fracture toughness of tetrafunctional epoxy resin [J]. Polymer Bulletin, 1997,39(3):353-359.
- [11] Remirof P M, Marieta C, Riccardi C C, et al. Influence of curing conditions on the morphologies of a PMMA-modified epoxy matrix[J]. Polymer, 2001,42(25):9909-9914.
- [12] Ritzenthaler S, Girard-Reydet E, Pascault J P. Influence of epoxy hardener on miscibility of blends of poly(methyl methacrylate) and epoxy networks [J]. Polymer, 2000,41(16):6375-6386.
- [13] Achilias D S, Sideridou I. Study of the effect of two BPO/amine initiation systems on the free-radical polymerization of MMA used in dental resins and bone cements [J]. Journal of Macromolecular Science, 2002,39(12):1435-1450.

