http://pmse.scu.edu.cn

聚氨酯预聚体改性沥青应用进展

余 川，王 璟，李 佳，孙银磊
(云南大学 建筑与规划学院，云南 昆明 650500)

摘要：传统的聚合物改性剂与沥青常采用物理熔融共混方式，在使用过程中，容易出现离析、相容性及存储稳定性差等问题。与之相比，聚氨酯预聚体富含特征官能团异氰酸酯基，具有较强的基团化学活性，能够与沥青形成三维交联互穿网络结构，用于制备高性能改性沥青具有显著优势。文中对聚氨酯预聚体改性沥青进行了系统综述。首先，简要概述了聚氨酯预聚体的合成原理；然后，详细介绍了其改性沥青的制备工艺及改性沥青和沥青混合料的性能；最后，通过深入分析其改性微观机理，揭示了其宏-微观特性。此外，总结了聚氨酯预聚体改性沥青的优势及存在的问题，指出了其未来的研究热点和趋势，旨在进一步提高其在工程实践中的应用。

关键词：聚氨酯预聚体；改性沥青；微观机理；制备工艺；性能
中图分类号：TQ323.8 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)11-0156-13

传统聚合物改性剂(EVA，SBR，PE，SBS，PU等)与基质沥青间相对分子质量、结构、交联密度、溶解度等方面的差异，导致体系无法充分混合、交联及存储，难以形成稳定的体系，易发生分层和离析等现象，从而影响沥青路面的抗水损性、抗老化性和耐劳性等[1]。聚氨酯预聚体(Polyurethane prepolymer，PPU)制备改性沥青时更容易与沥青混合、交联、扩散和溶胀，可以有效降低制备温度和缩短时间，简化了制备工艺，其改性沥青在性能、经济、环保、节能等方面具有显著的经济效益[2]。聚氨酯预聚体的合成主要是通过R—N=C=O基团与含活泼氢的化合物反应，异氰酸酯基团中的N=C双键打开，活泼H转移到N原子上，从而形成R—NHCOO分子结构。这种结构可以有效改善沥青分子链的形态和温度敏感性，提高其化学活性、亲和性和热稳定性，降低改性成本；但不易存储，容易和空气中的水分发生反应形成不稳定的物质[3]。聚氨酯预聚体由软、硬链段组成，具有橡胶和塑料的双重优点，随着硬段含量的增加，预聚体的微相分离程度提高，弹性模量和拉伸强度成线性增加，但断裂伸长率和吸水率降低。张聪聪等[4]分析软段对预聚体性能的影响时，发现随着软段相对分子质量的降低，聚氨酯预聚体复合材料的弯曲强度和弯曲模量随之增加。

根据预聚体的特性可将PPU分为硅烷基预聚体、全基预聚体、端二异氰酸酯型预聚体、烯烃基预聚体、半预聚体和复合型预聚体等，不同类型预聚体的反应活性和改性沥青的效果不同[5]。预聚体分子的内聚能越高、极性越强，材料的强度、硬度和软化点也越高。聚氨酯预聚体作为一种新型反应型化学改性剂，其分子结构具有极高的反应活性，能够与基质沥青中的酚类、羧酸类和含氢聚合物发生交联反应，形成稳定的三维空间网络结构。通过这种反应，可以显著提高改性沥青的热稳定性、低温韧性、耐老化性和抗疲劳性等关键性能。本文从理论和实验两方面系统回顾了聚氨酯预聚体改性沥青的制备工艺、性能及在微观层面上的改性机理。同时，也深入

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0062
收稿日期：2023-11-16
基金项目：国家自然科学基金资助项目(42102303)；云南省自然科学基金资助项目(202401CF070174)；云南大学第三届专业学位研究生实践创新项目(ZC-23234031)
通讯联系人：孙银磊，主要从事非饱和土和特殊土性质、道路工程材料研究，E-mail: sunylei@mail2.sysu.edu.cn

总结了聚氨酯预聚体改性沥青研究中存在的不足之处,重点归纳了当前研究尚未解决的难题和问题,指出聚氨酯预聚体法改性沥青研究的方向,旨在为该领域的研究提供参考和思路。

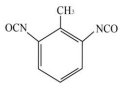
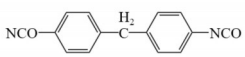
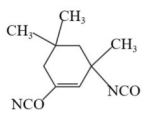
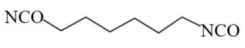
1　聚氨酯预聚体改性沥青制备工艺

1.1　预聚体的合成

聚氨酯预聚体的合成是制备改性沥青的重要一步,制备预聚体的异氰酸酯特性如Tab.1所示。刘波等[6]以HMDI,IPDI和TDI为主要原料制备预聚体发现,HMDI型的拉伸强度达到7.04 MPa,耐水性与耐热性能均优于IPDI型,而IPDI型的断裂伸长率达到了600%。Yang等[7]利用MDI和PPG合成预聚体发现,MDI中的异氰酸酯基团可与PPG中的羟基发生化学反应,羟基基团消耗一部分异氰酸酯基团。随着聚合反应的进行,活化能降低,氢键比例增加。由于多元醇和异氰酸酯种类繁多、配方多样、调配范围广、性能差异较大,不同的组分比例和反应条件(溶液浓度、反应时间和反应温度等)会显著影响预聚体的形态结构、分子尺寸和功能基团密度等,从而导致改性沥青的性能及稳定性不佳[8]。当预聚体的R值为1.7时,异氰酸酯基团和聚合物中的羟基基团完全反应并形成交联结构,改性材料的冲击性能、弯曲强度、拉伸强度和断裂伸长率等性能最佳。闫录等[9]认为—NCO转化率和交联密度随反应温度的升高而增大,在100～140 ℃范围内,温度越高,固化反应程度越高。在一定温度范围,固化温度越高,固化反应程度越高,相对分子质量和交联密度越大,其分子链越长、排列越紧密,分子链间的交联点越多。潘冬冬等[10]发现,加入催化剂反应活化能增大,可以将最后的反应速率提高200倍以上。原材料类型、R值、催化剂种类及掺量、制备温度和分子交联度对预聚体反应活性和性能影响较大,需要深入研究其工艺参数,提高聚氨酯预聚体改性沥青的综合性能。

综上所述,预聚物合成工艺参数对材料的反应活化能和反应速率影响较大,为得到性能优异的PU预聚体结构,可以通过4种方式来调节:(1) 合成时可以在聚合反应中引入聚合抑制剂或助剂(紫外吸收剂、扩链剂等)来调节预聚体的分子量分布和形态结构;(2) 使用功能化程度较高的催化剂,在控制反应时间的情况下得到高分子量接近单分散的预聚体;(3) 以多官能基化学品作为单体,如聚醚二醇、聚酯二醇等为主链合成预聚体,或使用直接参与聚合反应的较长链节二元醇和双异氰酸脂,也可增加较长的二元醇或调整催化剂用量等方式提高预聚体的相对分子质量;(4) 通过控制异氰酸酯、多元醇聚合反

Tab. 1　Characteristics of isocyanate materials[11]

Material type	Molecular content	Molecular structure	Material properties
2,6-Toluene diisocyanate	174.16		Reaction activity is high, but the preparation is easy to corrode the equipment, the operation risk is large, and the production requirements are strict
4,4'-Diphenylmethane diisocyanate	250.26		Fast curing speed, short molding cycle, easy development, high foam density, low molding temperature, low environmental pollution, low equipment and investment cost; but the storage and transportation stability is poor
Isoflurane diisocyanate	222.30		High chemical stability, low temperature storage is not easy to crystallize
Hexamethylene diisocyanate	168.19		Does not contain C = C double bond, easy to dissolve in benzene, chlorobenzene, o- dichlorobenzene and other organic solvents, water decomposition, volatile, high toxicity, expensive

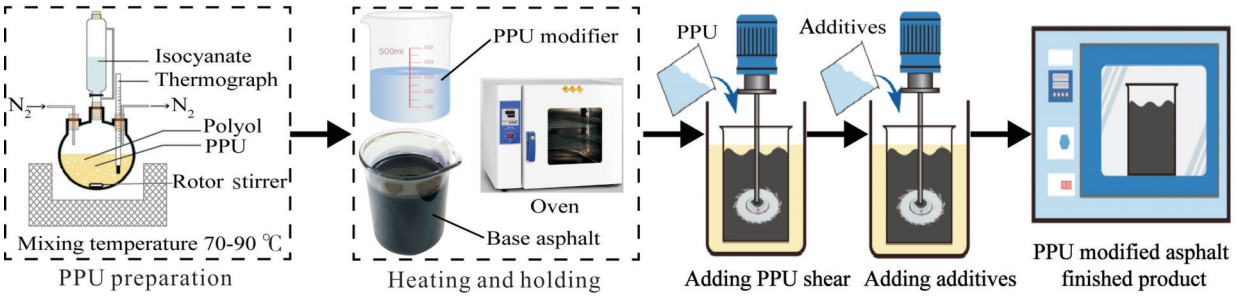


Fig. 1 Preparation process of PU prepolymer modified asphalt[12-18]

应速率、温度和时间等条件调节预聚体的分子量分布，进而制备出极性强、化学活性高、耐高温、耐侵蚀且可快速固化的预聚体。合理控制预聚体制备的工艺条件，对于提高聚氨酯预聚体的材料性能有着重要意义。

1.2 改性沥青的制备

1.2.1 *半预聚法制备改性沥青*：改性沥青制备方法包括直接投入法和预混法。直接投入法是将聚合物直接加入基质沥青，进行高速剪切和溶胀。但由于聚合物与基质沥青在密度、相对分子质量、化学结构、黏度上都有很大差别，在常温环境下聚合物很容易从沥青中离析出来。预混法又分为溶剂法、胶体磨法和母料法等，通过交联剂或催化剂的相互作用，改性剂可以均匀、稳定地分散在基质沥青中，并与沥青中的活性基团发生化学反应形成接枝物，提高改性沥青的相容性和稳定性[12]。PPU改性沥青包括半预聚体工艺和原位聚合工艺。半预聚体法采用—NCO基团封端的预聚体制备改性沥青，由于PPU的—NCO基团极性较强、活性大，除了能与多元醇类反应生成氨基甲酸酯基，还能和沥青中的活泼H及活性基团发生加成反应，进而均匀分散在基质沥青中，制备流程如Fig.1所示。方滢[13]、房明等[14]指出，预聚体改性沥青的制备过程分为溶胀、剪切、发育3步。先将基质沥青加热至160 ℃熔化，然后将PU预聚体改性剂、扩链剂、交联剂和相容剂缓慢加入基质沥青中，最后加热至170 ℃低速搅拌溶胀30 min，高速剪切30 min，剪切速率为4500 r/min，可得到PPU改性沥青。李彩霞[15]分析了PPU改性沥青的制备工艺参数，认为最佳搅拌温度、搅拌时间分别为120 ℃和10 min，该条件下PPU能均匀、充分地分散在基质沥青中，体系存储稳定性、相容性良好，沥青改性效果较好。陈芳等[16]认为预聚体改性沥青的制备温度为130 ℃、剪切速率为1500 r/min、剪切时间为1.5 h，此时PU与沥青的相容性相对较好。Li等[17]报道，在120 ℃搅拌15 min，PPU可均匀分散在沥青中。方长青等[18]通过添加一定的交联剂、催化剂，优化制备工艺，促进了聚合物和沥青发生充分的混合交联。但由于异氰酸酯和多元醇种类、制备温度、催化剂、小分子扩链剂、空气水分等因素对预聚体的性能影响较大，制备出的改性沥青性能存在差异，因此需要根据具体情况选择合适的工艺参数，以实现最佳的改性效果。

刘颖等[19]认为PPU改性沥青的最优制备参数为搅拌温度175 ℃、剪切速率1400 r/min、剪切时间1 h、改性剂掺量4.27%，该条件下制备的PPU改性沥青储存稳定性和水稳定性优异。何俊辉等[20]发现剪切时间和剪切温度对沥青性能的影响最显著。Jin等[21]指出剪切温度对PPU改性沥青性能的影响较显著，并确定其最佳制备参数为120 ℃，1500～3000 r/min，10～40 min。Fang [22]、张增平等[23]通过高速剪切机在120～130 ℃对基质沥青进行剪切搅拌，依次加入MOCA、稀释剂和PPU，将其置于100 ℃的烘箱中保温2 h，得到了PPU改性沥青。综上所述，半预聚法制备的PPU改性沥青具有良好的分散性和相容性，能够提高沥青的稳定性。在高速剪切条件下，能够有效地将PPU、交联剂和相容剂等均匀地分散于基质沥青中，减少沥青内部的局部浓度差异，从而提高预聚体改性沥青的均匀性和稳定性。同时，这种方法能够增加沥青分子与PPU之间的接触面积，提高反应速率，使之在较短时间内完成反应，加快PPU改性沥青的生产速度。

1.2.2 *原位聚合法制备改性沥青*：半预聚体储存过

程中易发生副反应影响改性沥青的性能。为提高制备效率和改性效果,众多学者开展大量研究,发现可以直接将异氰酸酯和多元醇加入基质沥青中进行原位改性,该方法制备的改性沥青效率更高且性能优异[24]。原位聚合法主要是将混合物直接加入到基质沥青中,而异氰酸酯的—NCO基团容易与沥青的活性组分发生反应,聚合物的加入提高了反应速率。利用原位聚合工艺制备了环保型PPU改性沥青,分析了预聚体改性沥青在自然环境中的固化性能,发现改性后的预聚体具有良好的热稳定性,能够增强沥青的高、低温性能[25]。大量研究认为原位改性沥青的加入方式主要有3类:(1) 仅加入异氰酸酯制备改性沥青,该制备方法简单,但是反应不易控制,需要合理控制掺量,防止产生过多副反应;(2) 先在基质沥青中加入多元醇,然后加入外加剂(扩链剂、交联剂和催化剂),最后加入异氰酸酯,即多元醇缓慢加入到沥青中剪切1.0～2.0 h,然后加入外加剂继续剪切5.0～30 min,最后加入异氰酸酯剪切5.0 min～1.0 h,剪切速率为1500～4000 r/min,直至原料完全反应;(3) 多元醇和扩链剂一起加入,然后加入异氰酸酯的同时添加交联剂和催化剂,即沥青先与多元醇高剪切拌反应0.5 h,然后加入催化剂、扩链剂和异氰酸酯搅拌0.5 h,剪切速率在1500 r/min下制备改性沥青。

原位聚合法制备改性沥青工艺简单,不仅可以降低制备温度,还能提高改性沥青的制备效率,同时得到的PPU改性沥青具有良好的相容性和优异的性能。目前,原位改性沥青的制备温度主要控制在130～135 ℃,剪切速率集中在1000～1200 r/min和3000 r/min。为了防止改性剂团聚和分散不均匀,在前期制备阶段可以提高剪切速率,采用3000 r/min使沥青与改性剂充分混合,而后续的溶胀和发育阶段则可以降低剪切速率,采用1000～1200 r/min进行缓慢混合。然而,目前的研究中工艺参数差异较大,尚无统一的行业标准,导致工程实践中改性沥青的性能参差不齐。为了提高制备效率并降低能耗,需要优化工艺参数,以确保改性沥青的一致性和优良性能。

2　聚氨酯预聚体改性沥青及混合料性能

2.1　改性沥青基本性能

软硬段结构对改性沥青的软化点、针入度和延度有较大影响,其中软链段比例越高,改性沥青的柔韧性、弹性性能和低温性能越好,硬段比例越高,改性沥青的硬度、力学强度和高温稳定性越好。学者们通过大量实验研究了PPU改性沥青的针入度、软化点、低温延度、135 ℃布氏旋转黏度以评价其基本性能,发现随PPU掺量的增加,改性沥青的高温抗车辙行性增强、软化点提高,而延度和针入度下降,说明预聚体改性剂掺量增大,在一定范围内使改性沥青的高温性能得到改善,但低温性能有所降低[26]。为了研究沥青在低温和恒定荷载作用下的流变性能与应力松弛特性,Xia等[27]合成了—NCO封端的PPU改性沥青,发现预聚体改性沥青的模量、蠕变恢复率(R)、屈服应力和屈服应变按照质量分数0% < 10% < 20% < 40% < 30%的顺序增加,但相位角和蠕变柔量(J_{nr})则呈相反的顺序变化,且30% 预聚体改性沥青的$G^*/\sin\delta$为1.44 kPa,经老化后$G^*/\sin\delta \geq 2.2$ kPa,表明预聚体的加入增强了沥青的抗疲劳、永久变形和恢复变形能力。Liu等[28]研究了预聚体改性沥青的相对分子质量、异氰酸酯和多元醇含量对流变特性的影响;发现软段含量增加,可以提高PU改性沥青的感温性和低温性,但是会影响其抗变形和高温性;而当硬段含量增加,改性沥青的抗变形和高温性能提高。通过正交试验和极差分析发现,PPU改性沥青的影响因素排序为预聚体掺量＞剪切温度＞剪切速率＞剪切时间,其中PU预聚体掺量的影响显著。Cuadri等[29]利用异氰酸酯基团(—NCO)官能化的蓖麻油作为改性剂,制备出质量分数2%的PPU改性沥青混合物,发现预聚体沥青黏合剂会提前室温固化,沥青改性程度取决于加工条件,具有较短的处理时间进行试验。

综上所述,合适的PPU掺量能够降低弯曲劲度指标,提高沥青的弹性恢复率,从而改善沥青的低温性能。随着PPU含量的增加,改性沥青的模量和相位角也随之增大,体系交联结构也越复杂,改性沥青的渗透性和不可恢复蠕变顺度(J_{nr})逐渐降低,相位角减小,软化点、车辙因子$G^*/\sin\delta$和蠕变恢复率R逐渐增大。R值越大,高温下不易产生永久变形;DSR试验表明,相位角(δ)越小,沥青弹性性能越好,沥青中黏性成分比例越大,车辙因子越大,其高温抗车辙性

Tab. 2 Content and composition of each component in matrix asphalt

Asphalt fraction	Content / %	Molecular weight	C/H
Saturates	5～20	200～600	2.0
Aromatics	20～50	300～800	1.56～1.67
Resins	15～30	500～1000	1.30～1.47
Asphaltenes	10～20	1000～10000	1.16～1.28

能越好。

2.2 改性沥青混合料的性能

聚氨酯预聚体改性沥青胶结料具有黏结强度高、耐久性好、高温稳定性好、排水速度快、环保、养护费用低等优点。Xiang等[30]以二苯基甲烷二异氰酸酯和聚醚多元醇合成单组分PU预聚体制备了PPU改性沥青混合料，发现在适当PPU掺量、养护和压实条件下，沥青混合料的互锁致密结构显著增强，PPU在增强沥青路面性能的同时可提高其裂缝愈合率。同时，冻融劈裂辙试验、低温弯曲试验也表明，PPU能够降低混合料的低温劲度模量，提高高温稳定性，增强混合料的低温抗裂性，其中PPU掺量为60%的改性沥青混合料动稳定度、弯拉应变明显提高；但当掺量超过30%时，沥青混合料的水稳定性会降低[26,31]。Lu等[32]证实，PPU改性沥青混合料的马歇尔稳定度、ITS和抗水损害、抗车辙和抗疲劳破坏能力均得到提高，主要原因是预聚体与聚集体表面的羟基发生了化学反应，改变了沥青结合料的微观形貌，沥青混合料高、低温性能提高，其与集料的黏附性得到改善；虽然端—NCO含量的增加可以提高PT聚氨酯改性沥青混合料的高温性能和力学强度，但降低了其柔韧性[33]。

综上所述，PPU改性沥青混合料黏结性、高温抗车辙和低温抗裂性更好，抗松散、抗水损和抗滑性能方面优于传统沥青混合料。PPU改性沥青混合料的交联密度、早期固化、动稳定度、弯拉应变和抗疲劳破坏能力显著提高。由于PPU掺入量、搅拌时间、温度、混合料特性等参数影响，改性沥青综合性能存在差异。因此，后续研究需要深入探讨PPU掺量、加工工艺及混合料性质对水稳定性的影响，从而确定最佳的制备工艺和掺量，以拓宽PPU改性沥青的应用领域。

3 聚氨酯预聚体改性沥青的微观机理

3.1 沥青四组分分析

由于沥青化学成分复杂，为更好地分析预聚体改性沥青的机理，按基团极性差异将沥青分为四组分(见Tab.2)，即饱和分(Saturates，简称S)、芳香分(Aromatics，简称Ar)、胶质(Resins，简称R)和沥青质(Asphaltenes，简称As)。

对石油沥青化学成分、相对分子质量、溶解度参数、吸附性行为等进行试验，验证了沥青密度和热膨胀系数；总结出12种沥青分，包括2种饱和分($C_{30}H_{62}$和$C_{35}H_{62}$)和芳香分($C_{30}H_{46}$和$C_{35}H_{44}$)，3种沥青质($C_{66}H_{81}N$，$C_{42}H_{54}O$和$C_{51}H_{62}S$)，5种胶质($C_{36}H_{57}N$，$C_{40}H_{59}N$，$C_{40}H_{60}S$，$C_{18}H_{10}S_2$和$C_{29}H_{50}O$)，沥青微观形貌及分子模型如Fig.2所示[34,35]。沥青组分含量及性质与沥青的性能有关，软化点越高，针入度越小；而胶质含量增加，沥青的延展性能变好[36]。基质沥青相对分子质量大、组成及结构最为复杂，根据胶体结构可分为溶胶-凝胶型、溶胶型、凝胶型和基质沥青胶体模型[37]。为了深入研究沥青结构与组分特征，通过微观形貌探测对沥青组分的相对分子质量、特征官能团进行表征，证实沥青表面的蜂状结构主要来源于沥青质和胶质，沥青质相对分子质量大，表面呈并排状柱峰，而胶质相对分子质量大，则呈现出针状峰。

沥青中的硫、氧、氮原子以硫化物、硫醇、亚砜、酮、酚、吡咯、吡啶和少量羧酸的形式存在，这些化学基团活泼并且能够与异氰酸酯基团发生加成聚合反应，形成稳定的空间网络结构；分子内部相互之间可以形成较稳定的氢键，氢键越多，分子间作用力越强，材料强度越高。Fig.3展示了基质沥青中官能团的化学结构模型。基质沥青高温易发生老化，老化前后沥青官能团会发生明显变化，沥青质含量增加，

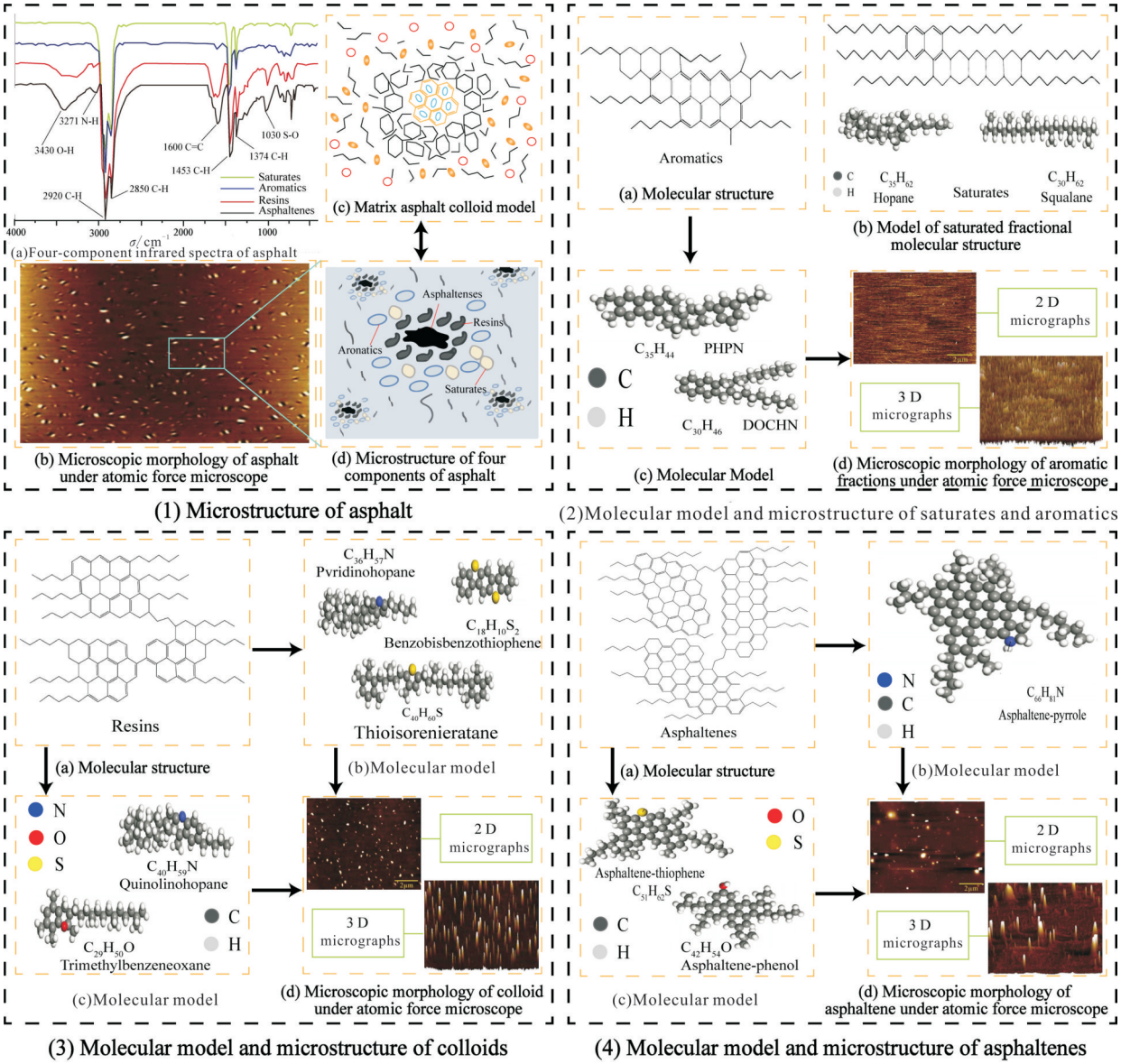


Fig. 2　Microscopic analysis of four components of petroleum asphalt[37-39]

芳香分含量减少，脂肪族CH_2、乙醛CH、苯环C=C、CH_3、亚砜(S=O)、苯基中的C—H和羰基C=O等也会改变。随老化程度的加大，沥青中的烷烃组分挥发和熔合环结构沥青质会增加。老化产生的某些杂原子可能会影响沥青与基体表面的吸附和相互作用，因此在制备改性沥青时应控制好时间和反应温度，防止沥青老化。

3.2　聚氨酯预聚体改性沥青的微观机理

3.2.1　反应机理：聚氨酯预聚体改性沥青的微观机理是H原子的亲核中心攻击—NCO基团中的C原子，C原子的电子云密度最低，带有强正电荷，是一个亲电中心，容易受到亲核试剂的攻击，从而引发体系中活性官能团的反应；这些反应导致沥青组分发生分子重构，从而增大沥青的表面能。由此引起PPU分散、与沥青黏结及空间结构的变化，这些过程相互作用，使得改性后的沥青具有更优良的性能。采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)等对改性沥青进行表征可分析PPU改性沥青的反应机制。Carrera等[42]提出，PPU中的异氰酸酯端与羟基等位点发生化学反应，使得分子链间的分子间距减小，从而导致链的聚合程度增加。但是PPU改性沥青过程中大量的活性基团(—NCO)会与体系中的水分发生反应生成脲键，同时异氰酸酯基团与含羧基化合物反应生成不

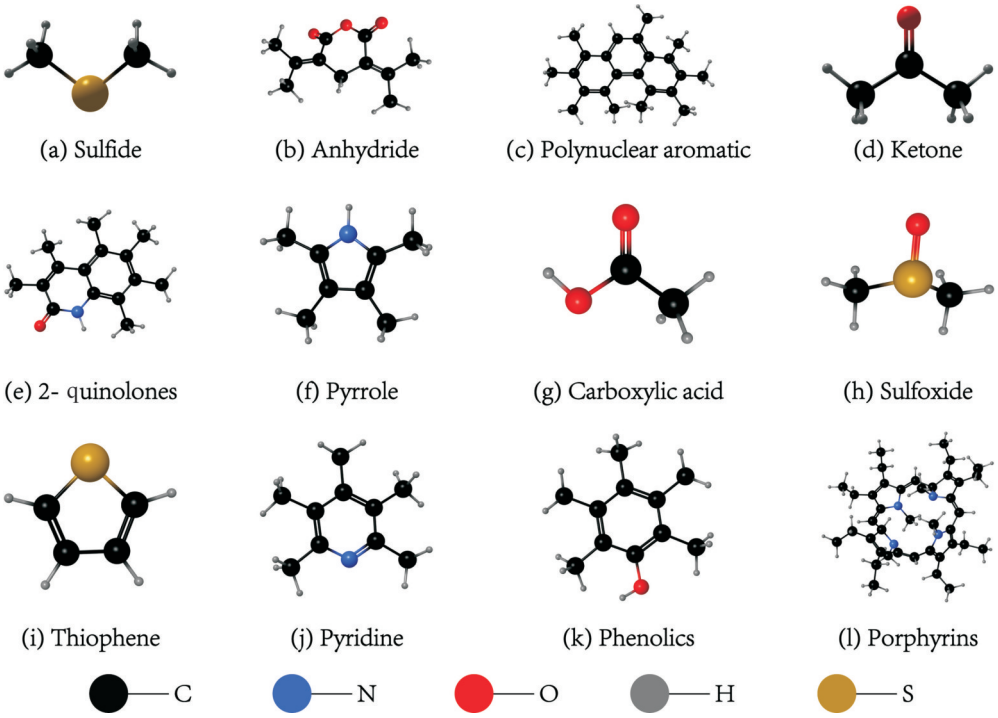


Fig. 3 Chemical structure of typical functional groups of asphalt[40,41]

稳定的酸酐，继续分解放出CO_2并生成酰胺。随后Sun等[43]提出PU预聚体改性沥青中主要存在2种反应机理：一是异氰酸酯与多元醇反应；二是异氰酸酯与沥青质中的芳香族化合物反应。同时，预聚体中的不饱和键与沥青中S—S键也会发生交联反应。这是因为—NCO基团中的O原子容易从活性氢化合物中吸引H原子形成—OH[44]。由此证明PPU改性沥青过程中存在化学反应并生成新的化学产物，促进异氰酸酯与沥青质组分形成交联结构，增大沥青表面自由能，形成稳定的共混体系。Wang等[45]指出，PPU改性沥青是异氰酸酯基团与沥青质上的羟基、羧基等活性官能团反应形成强化学键，化学键数随着PU预聚体含量的增加而增加；在同一界面处形成物理氢键，使聚氨酯与沥青成为一个整体，提高了沥青的性能。

综上所述，PPU改性沥青的微观反应机理有(见Fig.4)：(1)沥青质表面存在许多极性基团，PPU中的—NCO基团会与沥青质中的活泼H、羧酸及酸酐等发生化学反应，形成新的三维互穿网络结构；(2)预聚体中的组成部分还可与石油沥青中的N，O及活泼H基团发生反应，通过形成氢键提高PU预聚体改性沥青分子间的作用力；(3) PU预聚体中的—NCO基团也会和体系(沥青/空气)中的水分发生反应，生成不稳定的基团，进而迅速分解成胺和CO_2，同时生成的胺会继续和—NCO基团反应生成取代脲。

3.2.2 微观形貌：FT-IR可反映PPU改性沥青化学反应的程度，通过FT-IR分析PPU改性沥青前后饱和分、芳香分、胶质和沥青质的变化，明确PPU和沥青质及胶质中的活性官能团(N，O，H，S等)发生加成聚合反应；但饱和分、芳香分基团活性低，并未参与化学反应。由于PPU改性沥青的—C=N吸收峰值较高，峰值变化展示了PPU对沥青化学反应程度的影响。Ban等[47]发现不同相对分子质量的PPU峰值呈规律性变化，其中—NH基团含量最多，但相对分子质量最小，随着PPU相对分子质量的增加，—NH基团含量降低，证实了预聚体中的—NCO基团与沥青中的—OH基团发生了化学反应。另外，Sheng等[48]观察发现，在1109 cm^{-1}处出现了吸收峰，异氰酸酯基与醇羟基反应生成PPU；1750 cm^{-1}处的峰值随着PPU中—NCO含量的增加而增加；2255 cm^{-1}处的吸收峰是PU预聚体中异氰酸酯基团发生化学反应，峰值强度较弱；而在PPU改性沥青的FT-IR光谱中没有发现2255 cm^{-1}的峰，说明此时反应完成。这些发现表明，PU预聚体改性沥青的化学反应活性与吸收峰

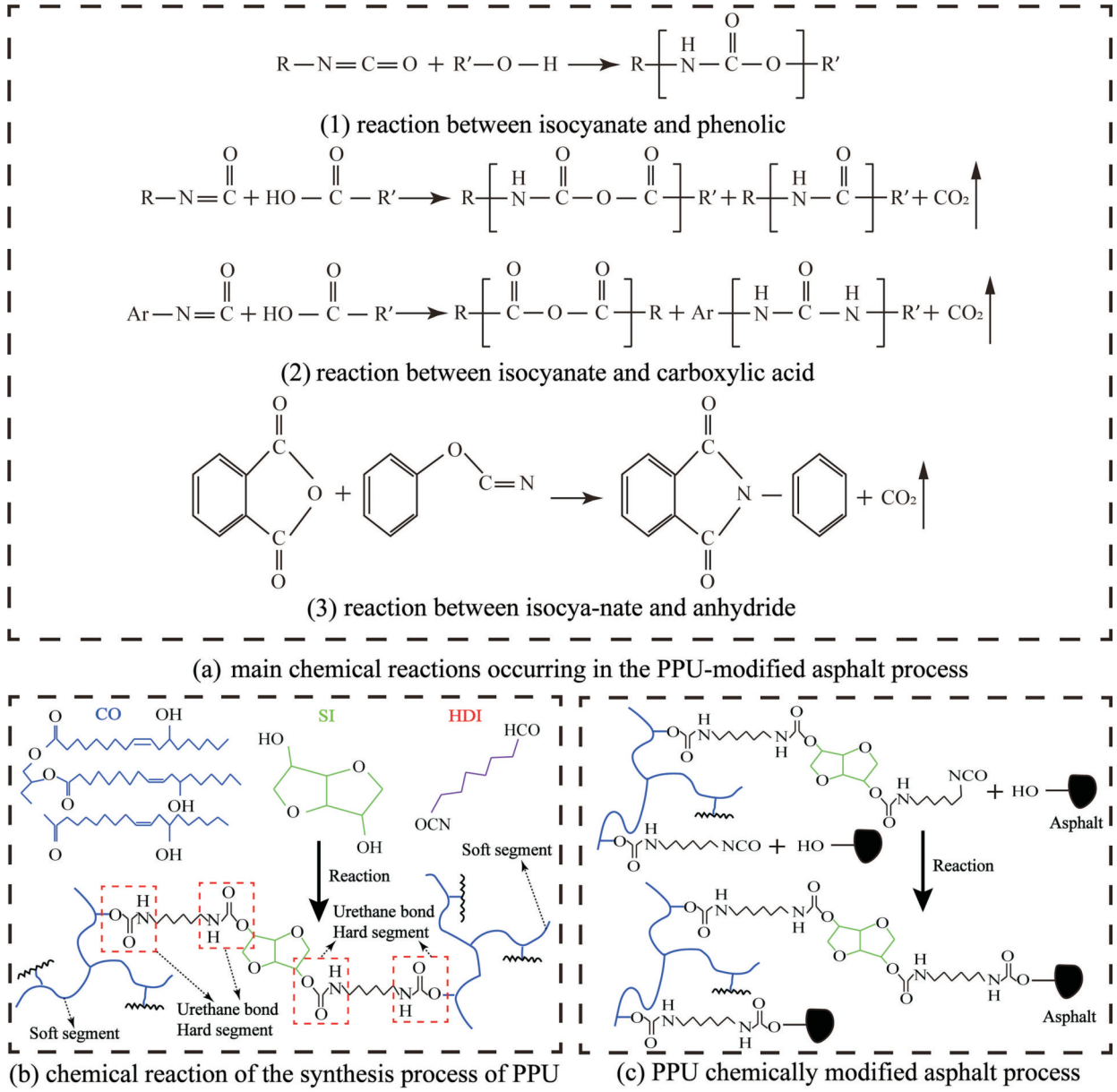


Fig. 4 Major chemical reactions occurring in PU-modified asphalt[43–46]

的强弱相关。孙敏等[49]根据FT-IR分析发现,不同位置出现不同的吸收峰,其中出现了烯烃(C—H)弯曲振动峰、烯烃(C—H)、伸缩振动峰和酰胺(N—H)摇摆振动峰等。王力等[50]分析了不同多元醇(PEA和PTMEG)合成的PPU改性沥青的FT-IR光谱(见Fig.5),发现不同振动吸收峰表示出现不同的聚合反应,PU预聚体改性沥青出现2个特征峰,主要是C—O和C=O振动引起的,其中C=O振动峰值更高。综上,PPU制备化学改性沥青过程中,官能团活性越大则发生的化学反应活性越强,吸收峰的峰值也越大。

通过荧光显微镜分析PPU改性沥青的微观结构,发现基质沥青在荧光显微镜下结构均匀。大量研究表明,掺量为2%时PPU以分散相的形式存在于沥青中,随着PU预聚体和扩链剂掺量的增加,PU预聚物之间的交联密度增大,掺量达到5%时逐渐形成空间网络结构(见Fig.6)。Huang等[51]从荧光显微镜角度发现,沥青作为连续相可与PPU和扩链剂进行原位聚合,随着PPU含量的增加,逐渐形成三维网络结构。并且利用荧光显微镜分析短期老化前后PPU改性沥青的微观形态和分散情况,发现老化前PPU主要是颗粒形态,以分散相的形式分散在基质沥青中;RTFOT老化后,PPU颗粒的数量增加,但尺寸减

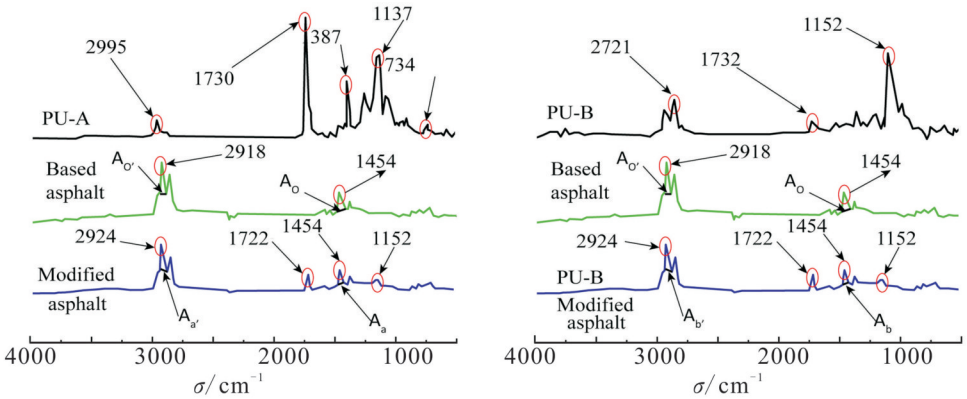


Fig. 5 FT-IR analysis of PPU-modified asphalt synthesized with PEA and PTMEG[47-50]

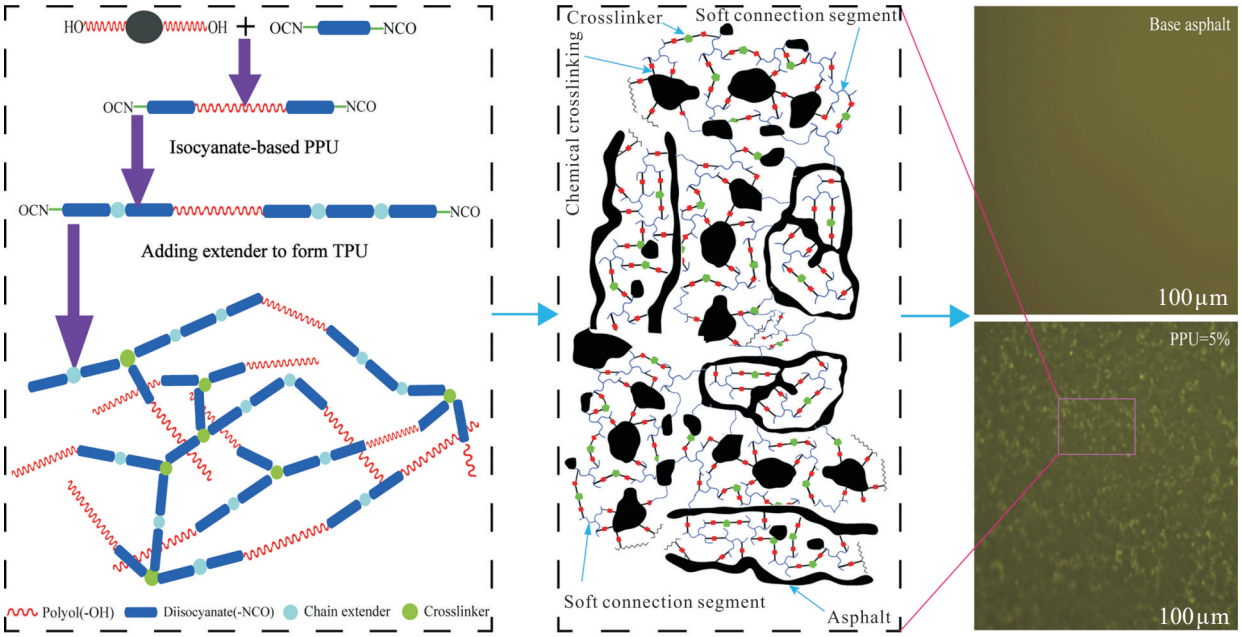


Fig. 6 Crosslinking process of PPU modified asphalt[46,51]

小，聚合物与沥青相的区别变小。Meng等[46]利用荧光显微镜分析BPU改性沥青老化前后的微观形貌，发现随着BPU含量的增加，沥青的微观结构从以VB相为主的岛状结构转变为以BPU相为主的网络结构，在掺量为35%时分析微观结构，可以发现此时基质沥青与改性剂形成交联的网络结构，但没有交联剂的情况下，PPU分子链较短且结构不连续。而加入扩链剂和交联剂后，PPU发生交联并与基质沥青中的活性基团发生化学交联反应，形成了稳定的空间网络结构。随着PU预聚体掺量的增加，聚合物的颗粒也增加，从而提高了PU预聚体与沥青的反应速率，使得沥青连续相更加明显。综上所述，在没有PPU的沥青中没有荧光物质，随着PPU含量的增加，荧光物质逐渐变亮，当PPU掺量为5%左右时，基质沥青、PU预聚体及扩链交联剂充分反应，形成交联网络结构；改性沥青在老化过程中易于分解断裂，增加PPU的活性官能团，进而提高沥青与聚合物的相容性，形成更加均匀的体系，有效提升了沥青的综合性能。

4 结论与展望

PPU中的异氰酸酯基团与沥青中的羟基、羧基、水分子和芳香族链段等发生化学反应，形成吸附性强、分散均匀稳定的互穿网络结构，提高了PPU改性

沥青的黏弹性、耐磨性、耐高低温性、抗老化性、柔韧性和弹性模量等。然而,PPU的原料种类、工艺参数(掺量、试验温度、剪切温度、剪切速率和剪切反应时间)、基团极性、分子内氢键、结晶度和交联度等对改性沥青的存储稳定性和配伍性影响较大。因此未来可以从以下几个方面进行研究。

(1)适当提高*R*值并增加—NCO基团的含量,因为R—N=C=O结构中含有双键,极性强且非常活泼,极易与沥青中的活泼H发生加成聚合反应。同时,优化PPU的掺量,将其控制在5~15%之间,因为过高的掺量会影响改性剂与沥青的配伍性,降低分散稳定性,导致体系出现离析现象。

(2)PPU与其他材料复合改性的研究较少,沥青与复合改性剂微观机理分析方面也存在较大的局限性。因此,有必要深入研究聚氨酯与其他材料复合改性的制备工艺和微观机理,以弥补单一改性剂的不足,提高PPU改性沥青的工程实践应用。

(3)利用生物基材料替代多元醇和异氰酸酯,可以有效减少对有限资源的依赖,降低环境负荷。这为开发可替代传统聚合物的新型PPU改性沥青材料提供了一种可行的途径,符合社会绿色可持续发展战略,并且具有重要的应用潜力。

参考文献:

[1] Zhang Z, Sun J, Jia M, *et al*. Study on a thermosetting polyurethane modified asphalt suitable for bridge deck pavements: formula and properties[J]. Construction and Building Materials, 2020, 241: 118122.

[2] 丁力. 聚氨酯前驱体/SBS复合改性沥青及其混合料性能研究[J]. 市政技术, 2023, 41(3): 29-34.
Ding L. Research on properties of polyurethane precursor/SBS composite modified asphalt and mixture[J]. Journal of Municipal Technology, 2023, 41(3): 29-34.

[3] 李鹏飞, 胡观峰, 王大为, 等. 聚氨酯前驱体/苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物复合改性沥青及其改性机理[J]. 北京工业大学学报, 2022, 48(6): 655-666.
Li P F, Hu G F, Wang D W, *et al*. Polyurethane-precursor/styrene-butadiene- styrene composite modified asphalt and its modification mechanism[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2022, 48(6): 655-666.

[4] 张聪聪, 郑梦凯, 李伯耿. 软段结构对聚氨酯弹性体性能的影响[J]. 化工学报, 2019, 70(10): 4043-4051.
Zhang C C, Zheng M K, Li B G. Effect of soft segment structure on properties of polyurethane elastomers[J]. CIESC Journal, 2019, 70(10): 4043-4051.

[5] 蒋树会. 多种聚氨酯预聚体的合成与应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2020, 18(5): 30-36.
Jiang S H. Synthesis and application of several polyurethane prepolymers[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2020, 18(5): 30-36.

[6] 刘波, 王鹏, 张成彬, 等. 异氰酸酯对聚氨酯材料性能影响的研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(10): 150-152.
Liu B, Wang P, Zhang C B, *et al*. Study on the effect of isocyanate on property of polyurethane[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(10): 150-152.

[7] Yang T, He Z, Huang G, *et al*. Study on materials composition and process parameters of polyurethane-modified asphalt synthesized in- situ by the one- shot process[J]. Construction and Building Materials, 2023, 374: 130661.

[8] Gogol R, Niyogi U K, Alam M S, *et al*. Effect of organometallic and tertiary amine catalyst on the properties of polyurethane prepolymer[J]. Journal of Polymer Materials, 2012, 29: 451-462.

[9] 闫录, 胡冬冬, 刘涛, 等. 聚氨酯预聚体合成动力学研究[J]. 石油化工, 2018, 47(11): 1165-1170.
Yan L, Hu D D, Liu T, *et al*. Reaction kinetics of synthesis process of polyurethane prepolymers[J]. Petrochemical Technology, 2018, 47(11): 1165-1170.

[10] 潘冬冬, 田恒水. 酯交换法合成聚氨酯的预聚反应动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(12): 16-19.
Pan D D, Tian H S. Prepolymerization apparent reaction kinetics of polyurethane synthesized by transurethane process[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(12): 16-19.

[11] Karpov S V, Lodygina V P, Komratova V V, *et al*. Kinetics of urethane formation from isophorone diisocyanate: the alcohol nature effect[J]. Kinetics and Catalysis, 2016, 57: 319-325.

[12] Zhang B, Duan H, Chen J. Effect of mixed chain crosslinking of PTMG- TMP on mechanical properties of polyurethane[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35: 44-49.

[13] 方滢, 谢玮珺, 杨建华. 聚氨酯预聚物改性沥青的制备及其流变行为[J]. 功能材料, 2019, 50(6): 197-205.
Fang Y, Xie W J, Yang J H. Preparation and rheological behavior

of polyurethane pre- polymer modified asphalt[J]. Journal of Functional Materials, 2019, 50(6): 197-205.

[14] 房明, 唐国奇,王涵,等. 聚氨酯改性沥青制备及其混合料路用性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2022, 37(6): 18-21.
Fang M, Tang G Q, Wang H, *et al*. Preparation of polyurethane modified asphalt and road performance of its mixture[J]. Polyurethane Industry, 2022, 37(6): 18-21.

[15] 李彩霞. 聚氨酯改性沥青的制备及混合料路用性能评价[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版), 2017, 41(6): 958-963.
Li C X. Preparation of polyurethane modified asphalt and research on road performance evaluation of mixture[J]. Journal of Wuhan University of Technology(Transportation Science & Engineering), 2017, 41(6): 958-963.

[16] 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.
Chen F, Yang Q J, Duan T, *et al*. Study on modified technology and compatibility of polyurethane modified asphalt[J]. Technology of Highway and Transport, 2022, 38(1): 1-6.

[17] Li T, Lu G, Liang D, *et al*. Polyurethane- precursor- based chemically modified asphalt and its modification mechanism[J]. China Journal of Highway and Transport, 2021, 34(10): 45-59.

[18] 方长青, 李铁虎, 郑长征, 等. 聚合物改性沥青工艺研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(1): 226-229.
Fang C Q, Li T H, Zheng Z Z, *et al*. Study on the modification technologies of asphalt by polymers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2007, 23(1): 226-229.

[19] 刘颖, 辛星. 道路用聚氨酯改性沥青的制备工艺研究[J]. 中外公路, 2015, 35(5): 255-259.
Liu Y, Xin X. Study on preparation process of polyurethane modified asphalt for road[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2015, 35(5): 255-259.

[20] 何俊辉, 赵艳纳, 蒋恒, 等. 聚氨酯改性沥青制备与性能评价[J]. 公路, 2020, 65(2): 245-251.
He J H, Zhao Y N, Jiang H, *et al*. Preparation and performance evaluation of polyurethane modified asphalt[J]. Highway, 2020, 65(2): 245-251.

[21] Jin X, Sun S, Guo N, *et al*. Influence on polyurethane synthesis parameters upon the performance of base asphalt[J]. Frontiers in Materials, 2021, 8: 656261.

[22] 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: 125318.

[23] 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.
Zhang Z P, Peng J, Zhu Y B, *et al*. Preparation and rheological properties of polyurethane modified asphalt[J]. Polyurethane Industry, 2020, 35(5): 15-17.

[24] Liu M, Han S, Shang W, *et al*. New polyurethane modified coating for maintenance of asphalt pavement potholes in winter-rainy condition[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 133: 368-375.

[25] Zhang Z, Huang T, Zhu Y, *et al*. Effects of PU soft segment structure type on properties of PU modified asphalt[J]. Journal of Chang'an University (Natural Science Edition), 2021, 41: 1-9.

[26] Wei K, Wang X, Ma B, *et al*. Study on rheological properties and phase- change temperature control of asphalt modified by polyurethane solid – solid phase change material[J]. Solar Energy, 2019, 194: 893-902.

[27] Xia L, Cao D, Zhang H. Rheological and aging properties of vegetable oil- based polyurethane(V- PU) modified asphalt[J]. Polymers, 2023, 15: 2158.

[28] Liu T, Guo N, Jin X, *et al*. Thermoregulation, rheological properties and modification mechanism of asphalt modified with PUSSPCMs[J]. Construction and Building Materials, 2023, 372: 130763.

[29] Cuadri A A, García-Morales M, Navarro F J, *et al*. Processing of bitumens modified by a bio- oil- derived polyurethane[J]. Fuel, 2014, 118: 83-90.

[30] Xiang H, Xia H, Chen H, *et al*. Influence of moisture- curing reaction on the mechanical properties of one- component polyurethane mixtures[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56: 15069-15086.

[31] Guo G, Xia L, Zhang H. Study on performance of polyurethane modified asphalt mixture[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2018, 35: 1-6.

[32] Lu G, Li R, Li G, *et al*. Performance characterisation of asphalt mixture modified with one- component polyurethane[J]. Proceedings of the Institution of Civil Engineers- Construction Materials, 2024, 177: 18-28.

[33] Zhang Z, Sun J, Wang L, *et al*. Laboratory investigation of PPG-TDI polyurethane – modified asphalt binders and mixtures[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2023, 34: 10.1061/

JMCEE7.MTENG-15896.

[34] Gorbunova O V, Baklanova O N, Gulyaeva T I, *et al*. Effect of thermal pretreatment on porous structure of asphalt-based carbon [J]. Journal of Materials Science, 2022, 57: 7239-7249.

[35] 王泽华, 武新成, 李宏亮, 等. 基质沥青四组分与常规指标相关性研究[J]. 石油沥青, 2020, 34(3): 26-32.
Wang Z H, Wu X C, Li H L, *et al*. Study on the correlation between the four components of matrix asphalt and conventional indexes[J]. Petroleum Asphalt, 2020, 34(3): 26-32.

[36] Behnood A, Modiri Gharehveran M. Morphology, rheology, and physical properties of polymer- modified asphalt binders[J]. European Polymer Journal, 2019, 112: 766-791.

[37] Yin C. Evaluation and analysis of four- component asphalt performance[J]. Scientific & Technical Information of Gansu, 2023, 52: 49-53.

[38] Zhao S, Zhang H, Feng Y, *et al*. Effect of diffusion on interfacial properties of polyurethane- modified asphalt – aggregate using molecular dynamic simulation[J]. Reviews on Advanced Materials Science, 2022, 61: 778-794.

[39] Ji H, He D, Li B, *et al*. Evaluation of rheological and anti-aging properties of TPU/nano-TiO_2 composite-modified asphalt binder [J]. Materials, 2022, 15: 3000.

[40] 谭忆秋,李冠男,单丽岩,等. 沥青微观结构组成研究进展[J]. 交通运输工程学报, 2020, 20(6): 1-17.
Tan Y Q, Li G N, Shan L Y, *et al*. Research progress of bitumen microstructures and components[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2020, 20(6): 1-17.

[41] Meng Y, Luo J, Wu Y, *et al*. A fluoride- free hydrophobic composite coating with mechanical robustness and anti-UV aging [J]. Journal of Materials Science, 2023, 58: 3534-3550.

[42] 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: 1139-1145.

[43] Sun M, Zheng M, Bi Y, *et al*. Modification mechanism and performance of polyurethane modified asphalt[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2019, 19: 49-58.

[44] 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.
Jin X, Guo N S, You Z P, *et al*. Research and development trends of polyurethane modified asphalt[J]. Materials Review, 2019, 33 (21): 3686-3694.

[45] Wang C, Huang S, Chen Q, *et al*. Materials, preparation, performances and mechanism of polyurethane modified asphalt and its mixture: a systematic review[J]. Journal of Road Engineering, 2023, 3(1): 16-34.

[46] Meng Y, Zhan L, Hu C, *et al*. Research on modification mechanism and performance of an innovative bio- based polyurethane modified asphalt: a sustainable way to reducing dependence on petroleum asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2022, 350: 128830.

[47] Ban X, Zhang Z, Chang P, *et al*. The performance and distribution of polyurethane- modified asphalt that exhibits different molecular weights[J]. Sustainability, 2023, 15: 6627.

[48] Sheng X, Wang M, Xu T, *et al*. Preparation, properties and modification mechanism of polyurethane modified emulsified asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2018, 189: 375-383.

[49] 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.
Sun M, Zheng M L, Bi Y F, *et al*. Modification mechanism and performance of polyurethane modified asphalt[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2019, 19(2): 49-58.

[50] 王力, 张增平, 朱友信, 等. PAPI型聚氨酯改性沥青性能与微观机理[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(12): 4158-4166.
Wang L, Zhang Z P, Zhu Y X, *et al*. Properties and microscopic mechanism of PAPI type polyurethane modified asphalt[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(12): 4158-4166.

[51] Huang G, Yang T, He Z, *et al*. Polyurethane as a modifier for road asphalt: a literature review[J]. Construction and Building Materials, 2022, 356: 129058.

Application Progress of Polyurethane Prepolymer Modified Asphalt

Chuan Yu, Jing Wang, Jia Li, Yinlei Sun
(*School of Architecture and Planning, Yunnan University, Kunming 650500, China*)

ABSTRACT: Traditional polymer modifiers and asphalt are often blended by physical melt blending. In the process of use, problems such as segregation, poor compatibility and storage stability are prone to occur. Polyurethane prepolymer is rich in characteristic functional isocyanate groups, has strong group chemical activity, and can form three-dimensional cross-linked interpenetrating network structure with asphalt, which has significant advantages in the preparation of high-performance modified asphalt. In this paper, the polyurethane prepolymer modified asphalt was systematically reviewed. Firstly, a concise summary was provided on the synthesis principle of polyurethane prepolymers. Subsequently, a detailed description was given on the preparation process of its modified asphalt and performance in both modified asphalt and asphalt mixtures. Finally, an in-depth analysis was carried out to uncover the micro-mechanism of its modified asphalt, thereby revealing its macro-micro characteristics. Additionally, the advantages and existing problems of polyurethane prepolymer modified asphalt were summarized, and future research directions and trends in the field of its modified asphalt were identified, with the goal of enhancing its application level in engineering practice.

Keywords: polyurethane prepolymer; modified asphalt; micro-mechanism; preparation process; performance