

聚氨酯基有机/无机复合注浆材料的研究进展

牛宇涛 张春静* 杨政鹏 管学茂

(河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454000)

摘 要 无机改性聚氨酯注浆材料由于阻燃好、成本低廉、热稳定性好和力学性能优良等优势,在科研和产业领域引起了广泛关注。针对近年来国内外在聚氨酯基有机/无机复合注浆材料领域的最新进展进行了综述,着重介绍了水玻璃、水泥砂浆和 SiO_2 等无机改性聚氨酯注浆材料的制备方法及性能特点,并对聚氨酯基有机/无机复合注浆材料未来的发展进行了展望。

关键词 聚氨酯,无机改性,注浆材料

Recent progress of organic/inorganic composite grouting material based on polyurethane

Niu Yutao Zhang Chunjing Yang Zhengpeng Guan Xuemao

(School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000)

Abstract Inorganic modified polyurethane grouting material show great advantages in flame resistance, low cost, high thermal stability and mechanical properties, and have drawn lots of interest in scientific research and industrial fields. The most recent research progress for organic/inorganic composite grouting materials based on polyurethane was reviewed, especially for the preparation strategies and performance characteristics of polyurethane grouting modified by waterglass, cement mortar and SiO_2 . The outlook of research trend in organic/inorganic composite grouting materials based on polyurethane was also discussed.

Key words polyurethane, inorganic modification, grouting material

聚氨酯类注浆材料是一种化学注浆材料,由聚氨酯预聚体和添加剂(溶剂、催化剂、缓凝剂、表面活性剂等)组成^[1]。其具有良好的力学性能、加工性能、抗化学性、防腐和粘结性能^[2],被广泛应用于各个领域。但聚氨酯类材料无法在高温条件下长期使用。因此需要对传统聚氨酯注浆材料进行改性,无机改性为其重要方向。加入无机试剂可降低产品成本,进一步提高聚氨酯注浆材料的阻燃性、防水性和力学性能^[3-8]。笔者综述了近几年来在无机改性聚氨酯注浆材料方面的研究进展,包括聚氨酯/水玻璃复合注浆材料、聚氨酯/水泥砂浆复合注浆材料、聚氨酯/ SiO_2 复合注浆材料及聚氨酯/其他复合注浆材料。

1 聚氨酯/水玻璃复合注浆材料

水玻璃俗称泡花碱,是一种水溶性硅酸盐,常作

矿用粘合剂^[9],水玻璃具有较强的粘结力,抗酸性和耐热性好^[10]。

单长兵等^[6]通过调节聚氨酯注浆材料中硅醇的含量来解决注浆料延伸率较低的问题,增强了施工的可操作性。冯志强等^[11-12]以硅酸盐、有机高分子预聚体为原料制备了一种配伍性好、稳定性高、黏度低、安全难燃的双组分浆液体系,可将破碎围岩牢固粘接在一起。Hong 等^[13]发现硅酸盐的加入降低了聚氨酯注浆料的反应温度,提高了复合注浆料的力学和阻燃性能。刘玄等^[14]发现水玻璃和聚氨酯混合得到的注浆料具有黏度低、渗透性强和稳定性好的优点。Yang 等^[15-16]采用一步混合法制备了黏度低、绿色环保、可灌性及阻燃性好的复合注浆材料。

以上研究表明,水玻璃可使注浆料具有黏度低、力学性能好、堵水性能优良、阻燃性好、稳定性好及抗化学侵蚀的优点,可满足实际工程的需要。

基金项目:国家自然科学基金(51272068);河南省重点攻关项目(122102210120);河南省教育厅科学技术研究重点项目(14A430014);河南省高等学校矿业工程材料重点学科开放实验室开放基金(MEM13-4);河南理工大学博士基金(B2016-08)

作者简介:牛宇涛(1993-),男,硕士,主要从事无机/有机复合材料方面的研究。

联系人:张春静(1976-),女,硕士研究生导师,主要从事胶凝材料方面的研究。

2 聚氨酯/水泥砂浆复合注浆材料

水泥砂浆是一种水硬性无机凝胶材料,具有原料丰富、价格低廉、耐久性好和抗压强度高等优点^[17]。

Kim等^[18]通过向聚氨酯中添加黏土使材料的弹性模量、拉伸强度、硬度和热稳定性均得到提高。Hussain等^[19-20]制备了一种复合聚氨酯注浆材料,该材料具有高强度、低密度的优点,且具有较好的粘结性能。王传勇等^[21]发现水泥可显著提高聚氨酯基有机/无机复合注浆材料的阻燃性能。刘玉婷等^[22]合成了一种亲水性聚氨酯灌浆液并将其和无机水泥结合制备了一种有机/无机复合注浆材料,该材料具有较高的力学和遇水膨胀性能。Liu等^[23]发现土壤的粘粒会对聚氨酯的长链大分子产生物理化学作用,使注浆材料的强度提高。

根据以上研究成果,加入水泥砂浆可使注浆材料具有稳定性好、力学性能优良、成本低和阻燃性好的优点,增强了可操作性,使注浆材料的应用范围更加广泛。

3 聚氨酯/SiO₂ 复合注浆材料

SiO₂ 是不溶于水和大多数酸,但溶于氢氟酸及热浓磷酸且可与熔融碱类反应的无机物。其中纳米 SiO₂ 可提高注浆料的抗老化能力、强度和耐化学性能^[24-25]。

Xiang等^[26]制备了一种双组分聚氨酯/SiO₂ 复合注浆材料。纳米 SiO₂ 加入后形成了化学交联点,提高了注浆料的力学性能,注浆料的热稳定性随纳米 SiO₂ 含量的增加而提高。杨绍斌等^[27]发现复合料中滑石粉的添加量为 3%(质量分数)时,具有最佳的力学性能。王阳等^[28-29]发现纳米 SiO₂ 表面的羧基会与聚氨酯中的异氰酸基发生化学反应生成化学键,使材料抗压强度提高,固结体韧性增强。李雅迪等^[30]原位制备了纳米 SiO₂/聚氨酯复合注浆材料,纳米 SiO₂ 增强了聚氨酯复合注浆材料的堵水效率,使注浆效果显著提高。

综上,聚氨酯/SiO₂ 复合注浆材料较纯聚氨酯注浆料凝胶时间减小,在粘结性能、热稳定性、渗透性和堵水性能等方面有明显提高。

4 聚氨酯/其他复合注浆材料

聚氨酯/水玻璃、聚氨酯/水泥砂浆、聚氨酯/SiO₂ 等复合注浆料得到了广泛应用,但在很多工程应用中并不适用,需寻求其他成本更低的注浆料、实

现废物再利用。

丁运生等^[31]探究了含磷阻燃型离子液体([TCEPMIM][Cl])对煤矿用聚氨酯注浆材料结构与性能的影响。[TCEPMIM][Cl]具有较好的导电性能,当[TCEPMIM][Cl]掺量为 5%(wt,质量分数)时,聚氨酯的综合性能优良。该注浆材料用于矿井下可有效避免因静电而引起的火灾。曾彪等^[32]研究了无机钠盐和镁盐对聚氨酯注浆材料的影响。添加 MgCl₂ 时,注浆材料固化最高温度比纯料降低了 25℃。添加其他无机盐后,注浆材料的阻燃性能略有提高。该材料在基材保护中可发挥较大的作用。

因此,[TCEPMIM][Cl]可有效改变聚氨酯注浆材料的热稳定性,提高注浆料的抗静电性能;无机钠盐和镁盐可有效提高注浆料的阻燃性能。

5 展望

多种无机物(水玻璃、水泥砂浆、SiO₂ 等)均可作为聚氨酯基复合注浆材料的填充剂,使材料的性能得到提高,还可在一定程度上降低注浆材料的成本。今后研究应注意以下几点:

(1)进一步研究开发来源广泛且更为环保、绿色、阻燃性好、力学性能优良、易渗透、经济的助剂。

(2)探讨聚氨酯基有机/无机复合注浆材料相容性的影响因素和相容机理。

(3)进一步深入研究聚氨酯基有机/无机复合注浆材料的凝结硬化机理,为新型无机改性聚氨酯注浆材料的开发提供理论指导。

(4)研究如何回收再利用废旧的聚氨酯基有机/无机复合注浆材料^[33]。

参考文献

- [1] 沈春林,褚建军.全国第十三届防水材料技术交流会论文集[C].绍兴:全国第十三届防水材料技术交流会,2011.
- [2] 周建萍,丘克强,傅万里.抗静电高分子复合材料研究进展[J].工程塑料应用,2003,31(10):60-62.
- [3] Hobson S T, Shea K J. Bridged bisimide polysilsesquioxane xerogels: new hybrid organic-inorganic materials[J]. Chem Mater, 1997, 9(2): 616-623.
- [4] Osman M A, Mittal V, Morbidelli M, et al. Polyurethane adhesive nanocomposites as gas permeation barrier[J]. Macromolecules, 2003, 36(26): 9851-9858.
- [5] Xia Y, Larock R C. Preparation and properties of aqueous castor oil-based polyurethane & silica nanocomposite dispersions through a sol & gel process[J]. Macromol Rapid Comm, 2011, 32(17): 1331-1337.
- [6] 单长兵,刘元雪.水玻璃改性聚氨酯注浆料的性能研究[J].建

- 筑科学, 2011, 27(9): 48-51.
- [7] Tan J H, Wang X P, Tai J J, et al. Novel blends of acrylonitrile butadiene rubber and polyurethane-silica hybrid networks[J]. Express Polym Lett, 2012, 6(7): 588-600.
- [8] Lv Z P, Li X N, Yu X. The effect of chain extension method on the properties of polyurethane/SiO₂ composites[J]. Mater Design, 2012, 35: 358-362.
- [9] Kazemian S, Prasad A, Huat B B K, et al. Effects of cement-sodium silicate system grout on tropical organic soils[J]. Arab J Sci Eng, 2012, 37(8): 2137-2148.
- [10] 康永, 侯晓辉, 柴秀娟. 水玻璃复合材料应用研究的进展[J]. 陶瓷, 2011(1): 19-22.
- [11] 冯志强. 硅酸盐改性聚氨酯注浆材料在煤矿井下巷道加固中的应用[J]. 长江科学院院报, 2013, 30(10): 99-103.
- [12] 冯志强, 康红普, 韩国强. 煤矿用无机盐改性聚氨酯注浆材料的研究[J]. 岩土工程学报, 2013(8): 1559-1564.
- [13] Hong X D, Dong W, Yang S B, et al. Study on structure and performance of reactive silicate reinforced polyurethane composite[J]. Polym Eng Sci, 2015, 55(10): 2322-2327.
- [14] 刘玄, 杨政鹏, 管学茂, 等. 聚醚基聚氨酯/水玻璃凝胶的制备及性能[J]. 化工新型材料, 2015, 43(7): 224-226.
- [15] 杨政鹏, 孙钰坤, 管学茂, 等. 新型加固煤体硅酸盐基无机/有机复合注浆材料的制备及性能[J]. 材料导报, 2013, 27(8): 120-123.
- [16] Yang Z P, Zhang W J, Guan X M, et al. Preparation, characterization, and properties of silicate/polyurethaneurea composites based on dipropylene glycol dibenzoate[J]. Polym Composite, 2016, 37(1): 37-43.
- [17] Nonveiller E. Coastal & estuarine studies [M]. Germany: Springer, 1995, 203-239.
- [18] Kim B K, Seo J W, Jeong H M. Morphology and properties of waterborne polyurethane/clay nanocomposites[J]. Eur Polym J, 2003, 39(1): 85-91.
- [19] Hussain H K, Zhang L Z, Liu G W. An experimental study on strengthening reinforced concrete T-beams using new material poly-urethane-cement(PUC)[J]. Constr Build Mater, 2013, 40(3): 104-117.
- [20] Hussain H K, Liu G W, Yong Y W. Experimental study to investigate mechanical properties of new material polyurethane-cement composite (PUC) [J]. Constr Build Mater, 2014, 50(2): 200-208.
- [21] 王传勇, 夏茹, 钱家盛. 双组分聚氨酯/水泥注浆加固材料的性能研究[J]. 广东化工, 2015, 42(17): 27-28.
- [22] 刘玉亭, 孙德文, 万赞, 等. 遇水膨胀聚氨酯水泥复合灌浆材料的制备与性能研究[J]. 中国建筑防水, 2015(22): 1-5.
- [23] Liu J, Shi B, Gu K, et al. Effect of polyurethane on the stability of sand-clay mixtures[J]. B Eng Geol Environ, 2012, 71(3): 537-544.
- [24] Oltulu M, Sahin R. Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-Fe₂O₃ powders on compressive strength and capillary permeability of cement mortar containing silica fume[J]. Mat Sci Eng A-Struct, 2011, 528(22-23): 7012-7019.
- [25] Li W, Huang Z Y, Cao F L, et al. Effects of nano-silica and nano-limestone on flowability and mechanical properties of ultra-high-performance concrete matrix[J]. Constr Build Mater, 2015, 95(1): 366-374.
- [26] Xiang X J, Qian J W, Yang W Y, et al. Synthesis and properties of nanosilica-reinforced polyurethane for grouting[J]. J Appl Polym Sci, 2006, 100(6): 4333-4337.
- [27] 杨绍斌, 郑扬, 陈芳芳. 滑石粉/玄武岩纤维复合改性矿业工程用聚氨酯注浆材料[J]. 化工新型材料, 2011, 39(4): 124-127.
- [28] 王阳, 周晓谦, 郑国阔, 等. 改性条件对聚氨酯注浆材料压缩性能的影响[J]. 塑料, 2011, 40(5): 80-82.
- [29] 王阳, 周晓谦, 郑国阔, 等. 纳米 SiO₂/玄武岩纤维复合改性聚氨酯注浆材料研究[J]. 化工新型材料, 2011, 39(12): 64-65.
- [30] 李雅迪, 李嘉晋, 陈丁丁, 等. 纳米二氧化硅原位增强亲水性聚氨酯注浆材料的制备与性能研究[J]. 岩土工程学报, 2016, 38(S1): 83-86.
- [31] 丁运生, 刘玉亭, 刘志, 等. 含磷离子液体对煤矿聚氨酯注浆材料性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2013, 16(6): 1039-1043.
- [32] 曾彪, 曹光龙, 宋亚, 等. 无机盐对聚氨酯注浆材料固化温度及性能影响[J]. 广州化工, 2014, 42(12): 60-62.
- [33] Yang W Q, Dong Q Y, Liu S L, et al. Recycling and disposal methods for polyurethane foam wastes[J]. Procedia Environ Sci, 2012(16): 167-175.

收稿日期: 2016-11-24

修稿日期: 2017-02-04

阿科玛联合赫氏研发航空航天业热塑性复合材料解决方案

3月27日, 阿科玛与赫氏签署战略合作, 结合赫氏在碳纤维领域与阿科玛在聚醚酮酮(PEKK)领域的专识, 共同研发航空航天业热塑性复合材料解决方案。

该战略合作旨在研发碳纤维增强热塑带, 用于生产未来飞行器的相关轻质部件。此类新型复合材料除了具备轻质的特性, 还将为航空航天及国防领域的客户降低成本, 提高生产效率。作为此次合作的一部分, 双方还将在法国建立一个联合研发实验室。

“我非常高兴地宣布, 阿科玛与航空航天业界领先的

先进复合材料供应商赫氏达成战略合作。这一合作完美契合了阿科玛以 PEKK 树脂发展先进热塑性复合材料解决方案的战略。阿科玛在美国阿拉巴马州墨比尔的 PEKK 新工厂将于 2018 年底投产, 而与赫氏的合作将于新工厂投产前数月生效,”阿科玛董事长兼首席执行官雷埃纳夫先生表示。

赫氏董事长兼首席执行官尼克·斯坦纳先生表示, “赫氏非常高兴能与阿科玛合作, 继续探索和定义航空航天领域碳纤维增强热塑性材料的未来。” (新型)