

DOI: 10.11779/CJGE2016S1015

# 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

李雅迪<sup>1</sup>, 李嘉晋<sup>1</sup>, 陈丁丁<sup>1</sup>, 范仁祥<sup>1</sup>, 桑国龙<sup>1</sup>, 倪建明<sup>2</sup>, 丁运生<sup>\*1,3</sup>

(1. 合肥工业大学化工学院高分子材料与化工研究所, 安徽 合肥 230009; 2. 淮北矿业(集团)有限公司, 安徽 淮北 235000;  
3. 先进功能材料与器件安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230009)

**摘要:** 以异氰酸酯和高亲水性聚醚多元醇为原料, 合成了亲水性聚氨酯预聚体浆液, 并利用硅酸钠为硅源和预聚体反应, 原位制备了纳米二氧化硅增强亲水性聚氨酯注浆材料固结体。应用FTIR-ATR、XRD和TEM对固结体的结构与性能进行了测试与表征, 探讨了原位生成的纳米二氧化硅对亲水性聚氨酯注浆材料固结体性能的影响。结果表明, 原位生成的纳米二氧化硅均匀的分散在聚氨酯中, 并与聚氨酯网络以化学键方式结合, 提高了固结体的力学性能。经过井下堵水中试工程试验以及后续的观察, 纳米二氧化硅增强聚氨酯复合材料具有较高的实际堵水效率。

**关键词:** 硅酸钠; 纳米二氧化硅; 聚氨酯注浆; 压缩强度; 堵水性能

中图分类号: TU579 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2016)S1-0083-04

作者简介: 李雅迪(1989-), 女, 硕士研究生, 主要从事高分子材料合成与应用研究。E-mail: li-yadi@163.com。

## Properties of nanosilica-reinforced polyurethane by in-situ preparation and its application in polyurethane grouting

LI Ya-di<sup>1</sup>, LI Jia-jin<sup>1</sup>, CHEN Ding-ding<sup>1</sup>, FAN Ren-xiang<sup>1</sup>, SANG Guo-long<sup>1</sup>, NI Jian-ming<sup>2</sup>, DING Yun-sheng<sup>1,3</sup>

(1. Institute of Polymer Materials and Chemical Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Huabei Mining (Group) Co., Ltd., Huabei 235000, China; 3. Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices, Hefei 230009, China)

**Abstract:** The prepolymer of hydrophilic polyurethane is synthesized by diisocyanate and polyether polyol, and then the polyurethane prepolymer blends with sodium silicate solution to prepare nanosilica-reinforced hydrophilic polyurethane composites (HPU/nano-SiO<sub>2</sub>) via in-situ reactions. The FTIR-ATR and X-ray diffraction (XRD) are employed to confirm the existence of the nano-SiO<sub>2</sub> and its chemical bond to HPU chain, and the size and dispersion of nano-SiO<sub>2</sub> in HPU matrix are investigated by transmission electron microscopy (TEM). The gel time of the mixture consisting of HPU prepolymer and sodium silicate solutions and the mechanical properties of HPU/nano-SiO<sub>2</sub> composites are also tested. The results show that the particles of nano-SiO<sub>2</sub> disperse homogeneously in the HPU matrix, and the nano-SiO<sub>2</sub> combines with HPU chains by chemical bonds to form HPU/nano-SiO<sub>2</sub> composites. What's more, the gel time of HPU and sodium silicate solution blend increases compared to that of the blend of HPU and water, and the compression strength of HPU/nano-SiO<sub>2</sub> is improved effectively than that of pristine HPU, so the HPU prepolymer can react with sodium silicate solutions to produce the nanosilica reinforced hydrophilic polyurethane grout, which has high ability and efficiency to form adequate plugs for underground water through the plugging project of coal mine.

**Key words:** sodium silicate; nanosilica; polyurethane grouting; compression strength; water plugging performance

## 0 引言

聚氨酯注浆材料按照亲水与否分为油性和亲水性两种<sup>[1]</sup>。亲水性聚氨酯注浆材料多选用高分子量的亲水性聚醚多元醇为原料, 并以异氰酸酯进行封端。遇水后能够迅速自乳化, 并发生扩链、交联及交联反应形成凝胶状固结体, 以达到防渗堵水的目的。通常,

亲水性注浆材料为了达到更好的包水效果, 会选择高分子量的聚醚多元醇, 所以固结体交联度不会太高,

基金项目: 国家“863”计划项目(2015AA033903); 安徽省重点攻关项目(1301021016)

收稿日期: 2015-11-30

\*通讯作者

导致其固结体的强度较低、尺寸稳定性差。

提高聚合物网络力学性能的方法一般有无机填充增强、构建IPN双网络结构和添加内交联剂等。近年来,以无机纳米粒子增强聚合物材料受到了广泛的关注。添加无机粒子最为简便的方法为直接添加法,在一定添加量的条件下可以明显改善复合材料的力学性能<sup>[2]</sup>。同时,为了提高有机、无机相之间的相容性,纳米粒子表面功能化<sup>[3]</sup>和原位合成纳米粒子<sup>[4]</sup>的方法被广泛的研究。这两种方法成功的改善了纳米粒子的分散性,提高了复合材料的力学性能。

本文以课题组前期研究工作为基础<sup>[5]</sup>,以预聚体法合成亲水性聚氨酯预聚体。以廉价的硅酸钠为硅源,原位合成二氧化硅对亲水性聚氨酯注浆材料进行改性。纳米二氧化硅在凝胶过程生成,并且均匀的分散在聚氨酯网络结构中。利用原位合成的纳米二氧化硅,起到无机填充的作用,并利用纳米二氧化硅表面的羟基,提高交联网状结构的内交联度,实现了亲水性聚氨酯的增强。同时,为了印证复合材料的堵水效果,将该材料应用于煤矿井下工程中,进行了井下堵水试验工程试验。

## 1 试验部分

### 1.1 主要原料

亲水聚醚多元醇480,工业级,江苏钟山化工有限公司;甲苯二异氰酸酯(TDI-80),工业级,烟台万华聚氨酯有限公司;二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI-50),工业级,烟台万华聚氨酯有限公司;有机膦类阻燃剂,工业级,青岛联美化工有限公司;硅酸钠,工业级,广州穗欣化工有限公司。

### 1.2 材料的制备

#### (1) 亲水性聚氨酯预聚体

将亲水聚醚480加入三口瓶中,110℃,-0.1 MPa除水2 h,降至室温。与TDI在60℃下反应4 h后,加MDI,升温至80℃反应1 h。加入阻燃剂搅拌均匀。降温出料。

#### (2) 硅酸钠溶液

将计量硅酸钠与水混合均匀。

#### (3) 纳米二氧化硅原位增强聚氨酯复合材料

将组分A与B按1:2的质量比例混合,迅速搅拌均匀,将很快凝胶得到固结体。

### 1.3 测试与表征

(1) 凝胶时间按JC/T 2041—2010《聚氨酯灌浆材料》测定。

(2) 红外光谱:将组分A与组分B混合凝胶后得到的固结体烘干,应用Spectrum-100傅立叶变换红

外光谱仪(PerkinElmer, UK)对试样进行红外光谱扫描。

(3) 压缩强度:将样品制成底面直径5 cm、高5 cm的圆柱体,在CMT-7000万能试验机(深圳新三思材料检测公司)上进行压缩性能测试。压缩速率为10 mm/min。取样品50%形变量时的测试值作为材料的压缩强度。5个样品为一组,数据取平均值。

(4) X射线衍射:将组分A与组分B混合凝胶后得到的固结体烘干,应用D/max-γB型X射线衍射仪进行测试,辐射为Cu靶,Ka( $\lambda=0.15406\text{ nm}$ ),管电压40 kV,管电流100 mA,扫描速度为6°/min。

(5) 透射电镜:将固结体磨碎,分散在乙酸乙酯中。在超声辅助的条件下溶解24 h后静置。取上清液进行透射电镜观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

图1为固结体的FTIR-ATR谱图。曲线A是亲水性聚氨酯材料(HPU)的红外光谱,曲线B是含2.34%(计算值)的纳米二氧化硅的复合材料(HPU/SiO<sub>2</sub>-2.34%)红外光谱。可以看到,纳米二氧化硅的生成使得固结体的红外谱图出现了很明显的的变化,主要集中在600~2000 cm<sup>-1</sup>。

从图中可以看到,与HPU相比,HPU/SiO<sub>2</sub>-2.34%分别在1103,1027,915,819,787 cm<sup>-1</sup>处出现了明显的变化。其中,波数在1027 cm<sup>-1</sup>处是Si-O-Si反对称伸缩振动峰,波数在915 cm<sup>-1</sup>处的峰为Si-OH的弯曲振动吸收峰,波数在787 cm<sup>-1</sup>处的峰为Si-O对称伸缩振动峰。波数为819 cm<sup>-1</sup>为Si-O-C吸收峰。说明HPU/SiO<sub>2</sub>-2.34%中生成了SiO<sub>2</sub>,并与聚氨酯主链产生键合。

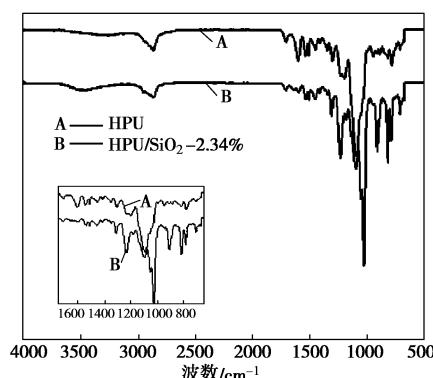


图1 聚氨酯固结体的FTIR-ATR谱图

Fig. 1 FTIR-IR spectra of PU and HPU/SiO<sub>2</sub>-2.34%

### 2.2 纳米二氧化硅的形态

图2是HPU/SiO<sub>2</sub>-2.34%中纳米二氧化硅的透射电

镜(TEM)图。从图2中可以看到,溶解到乙酸乙酯中的纳米二氧化硅尺寸在2~5 nm,并且可以均匀的分散,不发生团聚现象,说明原位生成的纳米二氧化硅具有高的分散稳定性。

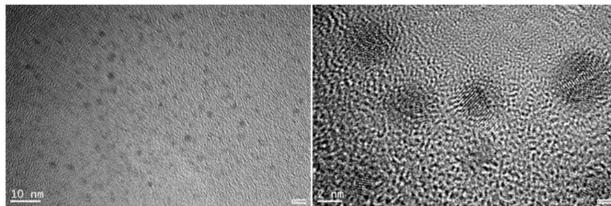


图2 原位生成纳米二氧化硅的 TEM 图

Fig. 2 TEM photos of nano-silica generated by in-situ process

### 2.3 HPU/SiO<sub>2</sub>-2.34%的 XRD 测试

图3为HPU/SiO<sub>2</sub>-2.34%的XRD谱图。其中,样品1为浆料A组分与B组分混合凝胶后得到的固结体直接烘干进行测试。样品2为固结体室温养护一周以后进行测试。从图3中可以看到,刚凝胶的固结体烘干以后,在30.5°和34.7°处分别出现了较为微弱的尖峰,为硅酸钠烘干后形成的微量多晶态二氧化硅的吸收峰。而固结体放置1周后,不再出现晶态的吸收峰。两种样品在7.5°和21.6°处均有两个较为明显的馒头峰,分别为高聚物和二氧化硅的吸收峰。说明随着固结体放置时间的增加,硅酸钠与聚氨酯网络间发生反应,生成的纳米二氧化硅尺寸小,且排列不规整,使得XRD测试的信号中不再出现结晶态二氧化硅的吸收。

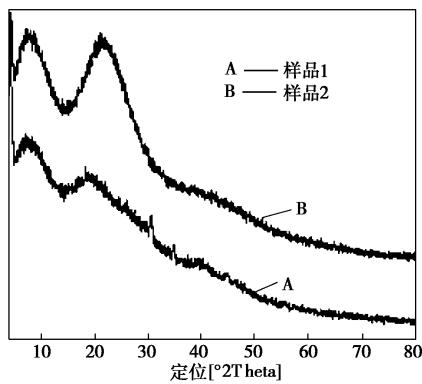


图3 聚氨酯复合材料固结体的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD spectra of cured HPU/SiO<sub>2</sub>-2.34%

### 2.4 凝胶时间和压缩强度

表1为两种材料的凝胶时间和压缩强度,图4为两种固结体进行压缩测试时的应力-应变曲线。从表1中可以看出,与HPU相比,HPU/SiO<sub>2</sub>-2.34%的凝胶时间延长。是由于硅酸钠溶于水生成硅溶胶,其中含有大量的羟基。硅羟基可以与异氰酸根反应,从而降

低了与水反应的异氰酸根浓度,延长了凝胶时间。

表1 两种材料的凝胶时间和压缩强度

Table 1 Gel time and compression strength of PU and HPU/SiO<sub>2</sub>-2.34%

样品	凝胶时间/s	压缩强度/MPa
HPU	12	0.088
HPU/SiO <sub>2</sub> -2.34%	33	0.303

综合表1和图4可以看出,相比于HPU,HPU/SiO<sub>2</sub>-2.34%的压缩强度明显提高,并且可在50%形变量时不破损。分析原因为原位合成的二氧化硅作为无机填充,并且与预聚体反应增加了聚氨酯网络的内交联度,增大其压缩强度。并且通过凝胶时间的延长,凝胶结构更为规整,所以受力更均匀。使得HPU/SiO<sub>2</sub>-2.34%的力学性能明显提高。

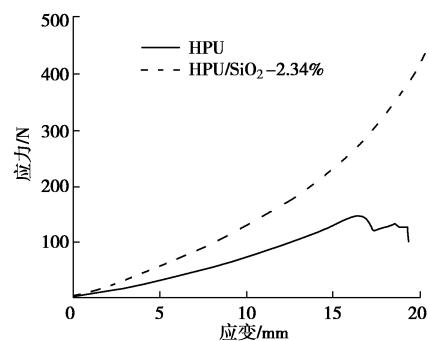


图4 聚氨酯复合材料固结体的应力-应变曲线

Fig. 4 Stress-strain curves of cured HPU and HPU/SiO<sub>2</sub>-2.34%

### 2.5 工程应用

本次中试工程试验场地为淮北矿业集团下属杨庄煤矿。由于受到复杂的水文地质因素影响,杨庄煤矿井下使用过程中常遇到巷道顶板渗水、淋水甚至涌水现象,不仅影响其正常使用而且还会造成安全隐患,严重影响矿井的正常生产。针对巷道顶板大范围的出水现象,做了相应的注浆堵水试验。

表2 两种材料的价格和A组分黏度

Table 2 Prices and viscosities of PU and PU/SiO<sub>2</sub>-2.34%

样品	价格/(元·t <sup>-1</sup> )	预聚体黏度/(mPa·s)
HPU	9800	610
HPU/SiO <sub>2</sub> -2.34%	10000	610

表2是HPU和HPU/SiO<sub>2</sub>-2.34%两种注浆材料的价格和预聚体黏度的对比。从表中可以看到,两种材料预聚体的黏度没有区别。与HPU相比,HPU/SiO<sub>2</sub>-2.34%的改变主要在于水中添加了少量的硅酸钠,所以预聚体的黏度没有变化。黏度和凝胶时间是影响注浆材料渗透性能的最主要因素。综合表1和表2中数据可以看出,两种材料的预聚体黏度相同。

HPU 的凝胶时间为 12 s, HPU/SiO<sub>2</sub>-2.34%的凝胶时间为 33 s。所以 HPU/SiO<sub>2</sub>-2.34%的渗透性能更好, 具有更大的扩散半径。

对于两种材料来讲, 影响价格的主要为预聚体组分。硅酸盐价格为 1300 元/t, 与预聚体的 19000 元/t 相差较大。所以与 HPU 相比, HPU/SiO<sub>2</sub>-2.34%的成本并没有明显增加。

本次注浆采用单排布孔法, 在顶板上方淋水区布置注浆孔, 以均匀布孔为主, 重点布孔为辅, 采用风动凿岩机配直径 42 mm 钻头, 按照设计位置垂直仓壁钻出 350~400 mm 深的孔, 孔深 2 m, 注浆孔间距 2 m 左右, 根据实际情况孔距另定, 约 8~10 孔。

(1)注浆顺序及注浆方法: 采用上行式注浆顺序, 即先对出水部位下方进行注浆, 后注上部位置。

(2)注浆孔打好后, 将花管埋入注浆孔, 以封孔器与实管相连接, 并将其连接到注浆机上, 开始注浆。花管即注浆管前段的一段管上打许多直径 2~5 mm 小孔(每组小孔的间距为 33~50 cm, 即每米管长钻 2~5 组射浆孔, 每组孔的纵向长度为 10~12 cm), 使浆液从小孔水平地喷到地层里。

(3)在开始和正常注浆阶段, 以低压渗透为主, 注浆压力可在 0.5~1.0 MPa 以内, 为达到扩散目的, 注浆后期可适当提高注浆压力, 其注浆终压应控制在 2 MPa 以内。

(4)淋水段若发生漏浆, 则可采用间歇方式注浆, 以减少浆液浪费, 间歇时间不应超过 1 min, 防止注浆管道堵塞。

(5)注浆后期, 确定岩芯裂隙被浆液充填饱满, 具有一定强度, 已产生预期的堵淋水、渗水效果后, 注浆结束。

通过近 5 h 的现场注浆试验处理, 该巷道原淋水区的顶板淋水情况明显得到改善, 出水孔无出水现象, 基本满足后期使用。经近两年的观察使用, 该巷道目前仍无重新出现淋水、渗水现象, 可见效果较佳, 此次现场堵水试验的成功, 也验证了所研制的材料具有极佳的实际堵水应用性能, 可供有类似淋水、渗水状况的其他地基或结构物参考。

### 3 结 论

(1)应用廉价的硅酸钠作为硅源, 利用预聚体法原位合成了纳米二氧化硅增强聚氨酯复合材料。经试验发现, 原位生成的纳米二氧化硅可以均匀分散在聚氨酯基体中, 并与聚氨酯主链相键合; 凝胶时间延长为 33 s, 亲水性聚氨酯固结体可在 50%形变量时不破损, 压缩强度提升至 0.303 MPa。

(2)经过井下堵水中试工程试验以及后续的观察, 纳米二氧化硅增强聚氨酯复合材料具有较高的堵水效率, 注浆效果显著。

### 参 考 文 献:

- [1] Naudts. Irreversible changes in the grouting industry caused by polyurethane grouting[C]// An Overview of 30 years of polyurethane Grouting. Grouting and ground Treatment- Proceedings of 3rd International specialty Conference on Grouting and Treatment, 2003.
- [2] XIANG X J, QIAN J W, YANG W Y, et al. Synthesis and properties of nanosilica-reinforced polyurethane for grouting[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, **100**: 4333~4337.
- [3] PHUA S L, YANG Li-ping, TOH C L, et al. Reinforcement of polyether polyurethane with dopamine-modified clay: the role of interfacial hydrogen bonding[J]. Appl Mater Interfaces, 2012(4): 4571~4578.
- [4] ZHANG Li-hui, ZHANG Hong, GUO Jin-shan. Synthesis and properties of uv-curable polyester-based waterborne polyurethane/functionalized silica composites and morphology of their nanostructured films[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, **51**: 8434~8441.
- [5] 朱 锦, 李雅迪, 孙晓红, 等. 以 TDI 为扩链剂合成亲水性聚氨酯注浆堵水材料研究[J]. 中国建筑防水, 2014, **12**: 23~26. (ZHU Jin, LI Ya-di, SUN Xiao-hong, et al. Study on synthesis of hydrophilic polyurethane grouting and water-blocking material with TDI as chain extender[J]. China Building Waterproofing, 2014, 12: 23~26. (in Chinese))

(本文责编 黄贤沙)