

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.08.023

建筑工程用聚氨酯复合材料的成分及性能分析

胡邓平^{1,2,3}, 郭成超^{1,2,3}

(1. 中山大学土木工程学院, 广州 510275; 2. 广东省海洋土木工程重点实验室, 广州 510275;

3. 广东省地下空间开发工程技术研究中心, 广州 510275)

摘要: 针对热塑性聚氨酯高聚物的特殊功能, 同时结合材料需要达到的性能要求, 优化设计了聚氨酯复合材料的组成, 其中主要成分为异氰酸酯和多元醇。结合复合材料的正交各向异性, 定义三向垂直坐标, 全面分析了聚氨酯高聚物固体塑料的牛顿力学特性和流动机理, 为流体型塑料固结时的成型流动机理做铺垫。进一步探讨了复合聚氨酯高聚物塑性材料由熔体到固体时的综合力学性能, 聚氨酯高聚物注浆材料的力学特性随密度的增大而变得优良, 力学性能与材料密度成指数增长形式, 在承受最大弯曲强度 35 MPa 内断裂伸长率不能超过 6%, 对于 10 cm 的试件破坏时的变形为 6~10 mm, 力学性能与材料密度成 2 次抛物线的关系。这些都为新材料的合成和新材料的应用提供了理论依据。

关键词: 特种聚氨酯高聚物; 力学特性; 异氰酸酯; 多元醇; 牛顿力学特性

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)08-0109-05

Composition and Property Analysis of Polyurethane Composites for Construction Engineering

Hu Dengping^{1,2,3}, Guo Chengchao^{1,2,3}

(1. School of Civil Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. Guangdong Key Laboratory of Marine Civil Engineering, Guangzhou 510275, China; 3. Guangdong Engineering Technology Research Center for Underground Space Development, Guangzhou 510275, China)

Abstract : In view of the special features of special plastic polyurethane polymer and combining with the material need to meet performance requirements, composition of polyurethane composites was optimized. The main components are isocyanate and polyol inside. Combined with orthogonal anisotropy of composite materials, three-way vertical coordinates was defined, the polyurethane polymer solid solution Newtonian mechanics characteristic and the flow mechanism of plastic were comprehensively analysed to pave the way for the forming flow mechanism of fluid-type plastics during consolidation. The comprehensive mechanical properties of composite polyurethane polymer plastics from solution to solid were further discussed. The mechanical properties of polyurethane polymer grouting materials become better with the increase of density. The mechanical properties and density of the materials grow exponentially. The elongation within the maximum bending strength of 35 MPa cannot exceed 6%. The deformation of 10 cm specimen is 6-10 mm. The relationship between mechanical properties and material density show a quadratic parabola. All these provide a theoretical basis for the synthesis and application of new materials.

Keywords : special polyurethane polymer ; mechanical property ; isocyanate ; polyols ; newtonian mechanical property

基于聚氨酯的特殊功能, 聚氨酯的应用越来越广泛, 从而近年来针对聚氨酯的研究逐渐变得热门^[1-2]。国内外学者有关聚氨酯 CA 砂浆填充厚度的研究, 针对强度方面研究了材料给施工带来的影响^[3-4], 考虑树脂基填充材料的反应速度较快, 施工的效率也较高, 聚氨酯在高速铁路轨道板下的一些

应用可以降低整体施工费用, 并且逐步提高聚氨酯的综合性能。一些研究也表明向高分子材料中填充无机填料来制成复合材料, 也能够有效地提高聚氨酯的综合性能并且降低成本^[5], 在另一方面, 在无机填料中可以逐步提高材料的物理交联度, 这方面聚氨酯的分子链运动将会被阻断, 并且促使其不易发

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1802300), 西藏自治区科技计划项目 (XZ201801-GB-07)

通讯作者: 胡邓平, 博士研究生, 主要从事工程复合材料结构的力学特性研究 E-mail: hūdēngpíng668@163.com

收稿日期: 2019-06-03

引用格式: 胡邓平, 郭成超. 建筑工程用聚氨酯复合材料的成分及性能分析 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(8):109-113.

Hu Dengping, Guo Chengchao. Composition and property analysis of polyurethane composites for construction engineering[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8):109-113.

生裂解,将逐渐提高聚氨酯复合材料热稳定性^[6],聚氨酯基复合材料的填充材料硅灰粉是在冶炼硅铁和工业硅的时候,逐渐产生 Si 和 SiO₂ 气体等副产品在逐渐氧化冷凝沉淀中形成的^[7],而且容易逐渐散发到污染的环境中。所以如何利用聚氨酯和硅灰粉材料,并且逐渐降低聚氨酯对环境的污染,又能逐步实现资源的再利用,这是一个重要的科研方向。在 1990 年左右,硅灰粉材料也被逐渐用于高分子橡胶中^[8]。针对复合功能材料强度的主要因素中就有树脂和填料,这两种材料也具有相容性,在加入聚氨酯材料后又相当于起到了增强材料的作用,随着掺量催化剂的增加,抗压能力也会随之增加。掺量过大的硅灰粉中掺杂的粒子颗粒不能在一些基体中逐渐分散均匀,基团的大范围团聚现象将较早的出现,这就比较容易导致应力集中现象^[9-11]。对于团聚的 Griffith 理论填料,就容易出现裂纹的起裂点,这对材料开裂将提供较有利条件,在一些复合材料的连锁效应中可以得知^[12],硅灰粉在聚氨酯中的颗粒团聚现象越少,复合功能材料的力学性能就越好。对于聚氨酯的掺量过大,复合功能材料的抗压性能将逐步出现降低现象,这是由于硅灰粉与聚氨酯具有较小的相容性。在经过 KH-550 改性后的硅灰粉表面将有 Si—O—Al 键生成,最终可以逐步加入聚氨酯弹性体,这样两者就可以通过网状结构紧密结合,当材料受到冲击时,就需要较大的破坏能力,聚氨酯的综合性能将得到逐步提升,鉴于聚氨酯良好的性能,在综述国内外研究的基础上,研发一种非水反应的聚氨酯材料,由于它的致密性和抗渗性比较好,聚氨酯也被广泛应用于实际环境中,并在长期应用中得到很好的验证^[13]。

1 高性能聚氨酯材料的制备

针对高聚物聚氨酯复合材料,具体成分可以表示为:反应混合物=催化剂+表面活性剂+阻燃剂+多元醇+水+物理发泡剂+异氰酸酯,在组成成分中就包含 45% 的多元醇(蔗糖聚醚多元醇和苯酞聚醚多元醇),36% 的磷系阻燃剂,15% 的物理发泡剂,2% 的胺类催化剂,另外有 1% 的硅类表面活性剂,1% 的化学发泡剂(水),这些设计是按照百分比来进行计算的,这种材料将对建筑物结构的渗漏水有立即止漏的效果,如下是一些材料的基本反应。

异氰酸酯与醇的反应:



异氰酸酯与水的反应:



可以先假设异氰酸酯和多元醇混合液的质量为 1 g,在 1 g 混合液体中加入的物理发泡剂的质量分数将为 7.14% 左右,在初始时刻设计混合液的平均摩尔质量为 288 g/mol,在初始时刻—NCO 的质量分数可以设计为 16.7%,针对每克异氰酸酯含—NCO 的质量为 0.32 g,由于异氰酸酯组分是一个混合物,官能度为 2.3 左右,NCO 的质量分数大约为 32% 左右,通过一系列的计算得到异氰酸酯的摩尔质量是 303 g/mol,这对于一种混合物的摩尔质量来说意义不大。对于初始时刻—OH 的质量分数设计为 6.5%,在每一克多元醇里面含有一—OH 的质量将是 0.065 g,设计初始时刻的水—化学发泡剂的质量分数将近为 0.47%,计算得到每克聚合物混合液中水的质量设计为 0.004 7 g,那么对于初始时刻水的组分浓度为 304.2 mol/m³。得到初始时刻羟基的组分浓度为 4 397 mol/m³,在初始时刻异氰酸酯的组分浓度为 4 549 mol/m³。

异氰酸酯是这一大类化合物的总称,它是聚氨酯树脂的主要原料。聚氨酯主链上含有一—NHCOO—的重复结构单元,聚氨酯单体是异氰酸酯和含氨基(—NH₂)、羟基(—OH)、亚氨基(=NH)的化合物官能团,在碳原子上也带有部分正电荷,在跟含有氨基、羟基和亚氨基的化合物加成时,氢原子总会加在一—N=C=O 一个氮原子上。

对于理想气体的状态方程可以表示为:

$$PV=nRT \quad (3)$$

物质的量的定义为:

$$n=m/M \quad (4)$$

那么就推导得到:

$$\rho=m/V \quad (5)$$

其中 R=8.314, P 为设计压强, T 为热力学温度, M 为物质的分子质量,从结果可以得出物理发泡剂在气化后,密度与 T 和 P 有较大关系, T 和 P 随着密度不断变化。P 在聚氨酯泡沫凝胶之前就是大气压强,泡沫凝胶的内部温度是可以测试出来的。在这里,假设物理发泡剂的气化速率可以由化学反应产热率所决定,在其气化时,质量的转换速率较快,可以不断维持物理发泡剂的气液平衡。但针对于不同的化学反应,反应动力学方程中的活化能和指前因子都是不同的,针对一些浆液体系,所涉及到的化学反应都是同样的。

2 聚氨酯复合材料的力学特性分析

针对聚氨酯复合材料化学浆液的具体性能,同时通过对复合材料的本构模型的判定,测试聚氨酯的材料参数,材料的应力应变可以由广义的 Hooke 定理确定,具体表达式如下:

$\{\varepsilon\}=[c]\{\sigma\}$,其中 $\{\sigma\}=[\sigma_1\sigma_2\sigma_3\tau_{23}\tau_{31}\tau_{12}]^T$, σ , τ 分别表示应力、应变, c 表示刚度矩阵,为 6 乘以 6 的刚度矩阵。对于刚度矩阵可以表示为式 (6):

$$[C]=\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ \text{对称} & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \quad (6)$$

针对复合材料在不同方向上表现不同,定义三个方向垂直的坐标轴,对于该材料就具有 36 个不同的弹性常数,而且坐标是对称的。针对正交异性的材料就具有三个正交的面,复合材料称为正交各向异性材料。

从另一方面假设聚氨酯高聚物流体是各向同性的,应力张量和应变速率的张量也会成为函数关系,他们的关系式可以表示为:

$$P_{ij} = -P\delta_{ij} + 2\mu(S_{ij} - \frac{1}{3}S_{kk}\delta_{ij}) + \mu'S_{kk}\delta_{ij} \quad (7)$$

式中: P_{ij} 表示应力张量, $P_{ij} = -P\delta_{ij} + \tau_{ij}$, τ_{ij} 为偏应力张量, P 表示为复合材料各向同性压力, S_{ij} 为变形张量, μ' 为膨胀粘性系数, δ_{ij} 为克罗内克符号, S_{kk} 为各向体积变形速率张量。这就成为广义的牛顿粘性定律公式,这也是确定牛顿流体必不可少的本构方程。

2.1 复合材料的牛顿特性

根据聚氨酯高聚物化学浆液的流动机理进行分析,可以将聚氨酯分为非牛顿流体和牛顿流体,而且根据剪应力和剪切速率的关系特点,可以分为膨胀性流体、拟塑性流体、宾汉姆流体、和塑性流体,并且针对纯黏性的牛顿流体,任一点上的剪应力和剪切变形速率都成线性函数关系的流体称为牛顿流体,那么针对牛顿流体的流动过程,主要服从牛顿定律,因而称为牛顿流体。对于这种流体的流动过程,在相邻的流层剪切流动的切应力成正比关系,即:

$$\tau = \mu \frac{d\mu}{dy} \quad (8)$$

式中: μ 为牛顿流体粘滞系数,单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

针对宾汉姆流体同时具有粘性和塑性,那么物

体在受力时,当内部应力超过屈服点之后,就会产生较显著的变形特征,需要首先克服粘聚力之后才发生流动。对于该聚氨酯高聚物的流变特性可以用下式进行表达:

$$\tau = \tau_B + \mu_B \frac{d\mu}{dy} \quad (9)$$

式中: τ_B 为流体粘度屈服值; μ_B 为宾汉姆流体粘滞系数, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

相比于牛顿流体,宾汉姆流体将发生较大的流动,这就必须施加更大的外力。宾汉姆流体相对于牛顿流体具有更高的流变阻力,而且也只有更大的压力条件下才能逐渐扩展到相对较远的距离,近年来,对于聚氨酯高聚物作为复合注浆载体的特性和浆液的本身性能,可以得到复合材料浆液在地层中的流动规律,这些研究也受到了很多条件的限制,适用性不好。如表 1 所示为合成聚氨酯高聚物的技术指标。

表 1 聚氨酯高聚物技术指标

项目	技术指标
外观	淡棕色透明液
密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.98 ~ 1.10
粘度 / ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	60 ~ 600
诱导凝固时间 / s	10 ~ 1 300
膨胀率 / %	350 ~ 1 000

2.2 聚氨酯高聚物熔体浆液的扩展流动特性

可以先设定聚氨酯高聚物的弹性模量为 G , 针对聚氨酯高聚物复合材料, E 表示其复合杨氏模量, 波松比为 ν , α 表示材料的热膨胀系数, T_0 表示聚氨酯高聚物的参考温度, δ_{ij} 为狄拉克 (Dirac-delta) 函数, σ_{ij} 代表各方向上的应力, τ_{ij} 代表各方向的应变, X_{ij} 分别代表微元点的对应方向,如图 1 所示。

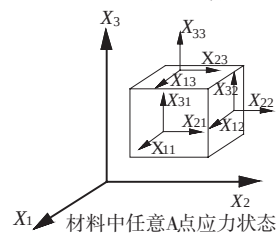


图 1 聚氨酯高聚物微元点的应力-应变分析

结合胡克定律,可得:

$$\sigma_{ij} = 2G\varepsilon_{ij} + \lambda\varepsilon_{ij} - \frac{E}{1-2\nu}\alpha(T-T_0)\delta_{ij} \quad (10)$$

式中, λ 为拉姆常数, ε_{ij} 为聚氨酯高聚物的线应变,分别表示如下:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}, \lambda = \frac{\nu E}{(1-2\nu)(1+\nu)} \quad (11)$$

$$\varepsilon_{kk} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \quad (12)$$

将拉姆常数式代入,结合式(10)、(11)、(12)并整理得:

$$\sigma_{ij} = 2G \left[\varepsilon_{ij} + \frac{\nu \varepsilon_{ij} \delta_{ij}}{1-2\nu} \right] - \frac{\nu \alpha \delta_{ij} (1+\nu) (T-T_0)}{\nu(1-2\nu)} \quad (13)$$

同时也可以根据断裂力学的理论研究,在聚氨酯高聚物浆液逐渐凝固成为固体塑料的同时,扩展压力 P 会满足下列关系^[13],如式(14)所示:

$$P = \frac{G(l/a)}{F(l/a)} \sigma_{31} + \left[1 - \frac{G(l/a)}{F(l/a)} \right] \sigma_{21} + \frac{K}{F(l/a)\sqrt{\pi l}} \quad (14)$$

式(14)中, l 表示扩展裂缝的长度; a 表示注浆圆孔的半径; F 表示聚氨酯高聚物在流动中的受力; K 表示高分子熔体在裂缝中扩展时的临界强度因子,也可认为是裂缝熔体的聚氨酯高聚物的扩展中止时的压力。

3 合成聚氨酯复合材料模型

3.1 试件制造及成型理论

聚氨酯原材料分为2个组分:多元醇组分(包括催化剂、阻燃剂、表面活性剂、水、多元醇、物理发泡剂 141b)和异氰酸酯组分,二者的比例为体积比 100 : 100,质量比约为 100 : 110,然后进行合成,在圆柱模具内注浆形成圆柱形凝结体,圆筒直径为 150 mm,高为 150 mm。同时参照《塑料力学性能试验方法总则》(GB/T 1039-1992)。试样凝结体的尺寸如图2所示。图3所示为聚氨酯熔体成型时质点团的流速分解。

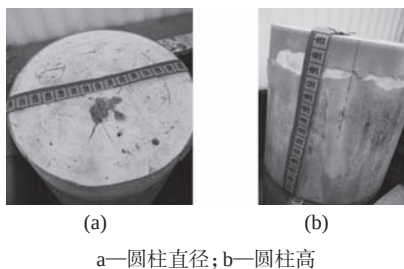


图2 圆柱试件尺寸

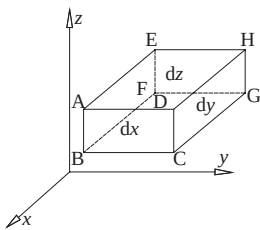


图3 高聚物质点团的流动分解

聚氨酯的快速成型、强度高、不易刺破、防渗致密等优良特性,使其满足熔体浆液凝固等性能要求。图4为浆液熔体在圆柱腔模具内的流动过程。

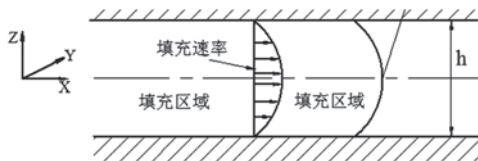


图4 圆柱模型内高聚物流动过程

单位时间内通过 EFGH 面的聚氨酯高聚物流通量为 $\rho u dy dz$, 通过 ABCD 面的聚氨酯高聚物流通量为 $\left[\rho u + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} dx \right] dy dz$, 其它三对表面高聚物熔体流动过程也类似, 可以表示为三维直角坐标系中聚氨酯高聚物熔体流动的连续性方程为:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0 \quad (15)$$

式中, x, y 表示中面坐标, z 表示为高聚物圆柱体直径方向; u, v, w 分别表示 x, y, z 方向上的速度分量, 表示聚氨酯高聚物的熔体密度, t 表示聚氨酯高聚物熔体的流动时间。

3.2 聚氨酯试件实验

此种聚氨酯材料具有良好的稳定性; 即为聚氨酯材料在长期的稳定性和在不利环境条件下具有耐久性分析; 针对上述性能进一步研究该材料的综合性能, 那么对于该聚氨酯材料在注浆制备的过程中, 可以先通过控制注浆的压力, 可先制作出不同密度的聚氨酯试件。不断调整注浆时的压力, 改变材料的密度, 对固体塑料试件的试验的特点是应力会随应变变成非线性增加, 试件也有相对应的伸长率, 断裂伸长率一般是不大于 6% 的, 而且可以被均匀拉长; 聚氨酯复合材料的拉伸强度将随密度的增加而增大, 成抛物线的关系, 如图5所示。

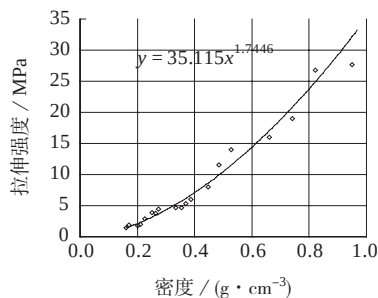
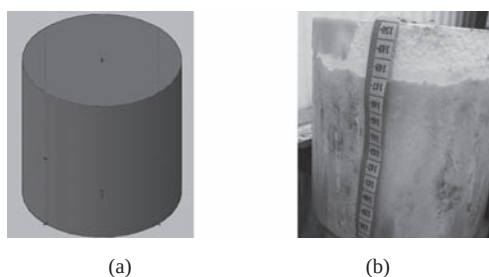


图5 聚氨酯高聚物材料密度与拉伸强度关系曲线

聚氨酯复合材料试件不但具有较高的拉伸强度, 也具有良好弯曲强度, 而且具有良好的韧性, 破坏能力较强。当聚氨酯复合材料密度在 0.12 ~ 0.7 g/cm³ 范围时, 其最大弯曲强度分布在 2 ~ 35 MPa 之间, 破坏时的变形分布在 6 ~ 10 mm 之间。

由于试样的质量原因造成的试验结果有较明

显的偏差,则在不同密度下聚氨酯固体塑件试样断裂时的变形不同。图 6 为聚氨酯高聚物凝结件的示意图,对聚氨酯体积和质量进行测量,得到平均密度,同时用有限元 abaqus 建立三维立体模型,然后进行拉伸和弯曲的试验仿真,得到断裂时的状况,再进行数据统计。Abaqus 试验模型如图 6a 所示,实物试件物体如图 6b 所示。



a—Abaqus 试验模型; b—实物试件

图 6 Abaqus 试验模型及实物试件

在 abaqus 中进行数据仿真,根据试件的相关特性进行分析,最后可以推导得到理论公式 (16):

$$\sigma_0 = \frac{3Pl}{2rh^2} \quad (16)$$

式中: P —破坏时的荷载; l —跨距, 150 mm; r —试件直径, 150 mm; h —试件厚度, 150 mm。

4 结论

(1) 优化设计了聚氨酯高聚物复合塑性材料的组成, 主要组成为异氰酸酯和多元醇, 并且主要分析了多亚甲基多苯基异氰酸酯的组成和结构, 其中包含 45% 的多元醇 (蔗糖聚醚多元醇和苯酐聚酯多元醇), 最后能够达到性能要求。

(2) 对材料的各向同性和异性进行了分析, 针对复合材料在不同方向上表现不同, 定义三个方向垂直的坐标轴, 对于该复合材料设定了 36 个不同的弹性常数, 而且设定的坐标也是对称的, 同时针对应力张量和变心速率构建了函数关系。

(3) 全面分析了聚氨酯高聚物固熔体塑料的牛顿特性和流动机理, 为流体型塑料固结时的成型流动机理做铺垫, 对于这种流体在流动过程中, 相邻的层流剪切流动的切应力成正比关系, 同时分析得到了高聚物在圆柱体内的成型机制和流动机理。

(4) 分析了聚氨酯高聚物塑性材料由熔体到固体时综合力学性能, 聚氨酯高聚物注浆材料的力学性能随着密度增大而增大, 一般呈 2 次抛物线关系, 同时材料变形会逐渐减小, 推导得到力学特性公式。

参考文献

- [1] 何汛, 杨峰. 聚氨酯在体育行业的应用及研究现状 [J]. 现代塑料加工应用, 2017, 29(4):60-63.
He Xun, Yang Feng. Application and research status of polyurethane in sports industry[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2017, 29(4):60-63.
- [2] 王玉龙, 白静静, 雷艳洲, 等. 一种新型聚氨酯弹性体的制备与性能 [J]. 现代塑料加工应用, 2015, 27(5):18-20.
Wang Yulong, Bai Jingjing, Lei Yanzhou, et al. Preparation and property of a new type of polyurethane elastomer[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2015, 27(5):18-20.
- [3] Gorrası G, Tortora M, Vittoria V. Synthesis and physical properties of layered silicates / polyurethane nanocomposites[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2005, 43(18):2 454-2 467.
- [4] Ignat'ev V A, Lukin A V, Kol' tsov N I. Polyurethane elastomers modified with hydroxyethyl-substituted ureas[J]. International Polymer Science and Technology, 2003, 30(2):11-13.
- [5] Wang Huei Siung, Chen Jung Hieh. Modification and compatibility of epoxy resin with hydroxylterminated or amineterminated polyurethanes[J]. Polymer Engineering and Science, 1995, 35(2):1 468-1 475.
- [6] Li An, Wang Aiqin, Chen Jianmin. Studies on poly(acrylic acid) / attapulgite superabsorbent composite. Part I. Synthesis and characterization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(3):1 596-1 601.
- [7] Siddique R. Utilization of silica fume in concrete: review of hardened properties[J]. Construction and Building Materials, 2012, 26 (1):613-618.
- [8] Seze G I. Compressive strength and sulfate resistance of limestone and / or silica fume mortars[J]. Construction and Building Materials, 2012, 26 (1):613-618.
- [9] Zhang Dongdong, Wang Jihu, Wen Shaoguo, et al. Preparation of silicon powder in epoxy resin wear-resistant coating[J]. Advances in Materials Physics and Chemistry, 2015(5):60-66.
- [10] Liu Wei, Xie Zhipeng, Jia Cui. Surface modification of ceramic powders by titanate coupling agent for injection molding using partially water soluble binder system[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012(32):1 001-1 006.
- [11] Gauvin F, Cousin P, Robert M. Improvement of the interphase between basalt fibers and vinylester by nano-reinforced post-sizing[J]. Fibres and Polymers, 2015, 16(2):434-442.
- [12] Balazs A C, Emrick T, Russell T P. Nanoparticle polymer composites: Where two small worlds meet[J]. Science, 2006, 314(17):1 107-1 110.
- [13] 石明生. 聚氨酯高聚物注浆材料特性与堤坝定向劈裂注浆机理研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
Shi Mingsheng. Research on polymer grouting material properties and directional fracturing grouting mechanism for dykes and dams[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.