

DOI:10.3969/j.issn.1672-1144.2022.01.002

聚氨酯材料在水利工程中的研究与应用综述

张慧莉

(西北农林科技大学 水利与建筑工程学院,陕西 杨凌 712100)

摘要:对国内外以往聚氨酯灌浆材料、聚氨酯补强材料、聚氨酯接缝材料及聚氨酯涂料研究和应用的分析基础上,阐述目前我国聚氨酯材料在水利工程中的研究成果及其应用情况,比较成功的成果包括聚脲和PTN石油沥青聚氨酯接缝材料。随着施工配套设备的进步,精细化工的发展,人工智能和建模软件的进步,后期会有固化时间更短,粘接强度更高、力学性能和耐久性更好的新材料和新施工方法出现并应用于新建水利工程和既有工程维修加固中。

关键词:聚氨酯灌浆材料;聚氨酯补强材料;聚氨酯接缝材料;聚氨酯涂料;聚脲;PTN石油沥青聚氨酯接缝材料;水利工程;综述

中图分类号:TV441+.5

文献标识码:A

文章编号:1672-1144(2022)01-0008-11

Research Progress and Application of Polyurethane Material in Hydraulic Engineering

ZHANG Huili

(College of Water Resources and Architectural Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: After analysis of the research and application of polyurethane grouting materials, reinforcement materials, polyurethane joint material and polyurethane coatings all over the world in the past few years, the current research results of polyurethane materials in water conservancy project in our country and its application situation was introduced, which includes polyurea and PTN petroleum asphalt polyurethane joint materials. With the progress of supporting construction equipment, the development of fine chemicals, artificial intelligence and modeling software, new materials and construction methods with shorter curing time, higher bonding strength and better mechanical properties and durability will appear in the later period and be applied to the maintenance and reinforcement of new water conservancy projects and existing projects.

Keywords: polyurethane grouting materials; reinforcement materials; polyurethane joint material; polyurethane coatings; water conservancy projects; polyurea and PTN petroleum asphalt polyurethane joint materials; water conservancy project; review

随着国民经济的发展,高分子材料越来越多地被应用在各行各业。其中,聚氨酯材料是一类重要的高分子材料,其分子链中含有氨基(-NHCOO-)和/或异氰酸酯基(-NCO-),分为聚酯型和聚醚型两类,聚醚类的原料中含有醚基,由于醚基易旋转,具有较好的柔顺性,有优越的低温性能,并且聚醚中不

存在相对较易水解的酯基,聚醚型聚氨酯比聚酯型聚氨酯耐水解性能好,故水利工程中用的是聚醚型聚氨酯。聚氨酯材料在制备及固化过程中,所发生的主要化学反应是异氰酸酯与活性氢化合物的反应,之外还有异氰酸酯的自聚反应及一些其他交联反应,主要有以下四类反应:

收稿日期:2021-10-10

修稿日期:2021-12-20

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFC0504703;2016YFE0203400)

作者简介:张慧莉(1969—),女,博士,研究员,主要从事水工材料、建筑材料、高分子建筑材料、高分子工程材料、高性能混凝土等方向的教学和科研工作。E-mail:huilizhang163@163.com

(1) A 类。异氰酸酯与醇类化合物的反应,生成氨基甲酸酯。

(2) B 类。异氰酸酯与水的反应,生成二氧化碳和胺。

(3) C 类。异氰酸酯与胺的反应,生成脲。

(4) D 类。异氰酸酯与脲的反应,生成缩二脲。

原料反应后,氨基基团形成化学链的软段,起到调节弹性的作用,而异氰酸酯基团形成化学链中的硬段,起到增加刚性的作用。正是由于其具有如此特殊的软硬段嵌段结构,软硬段结合形式多变,而被广泛应用于各行各业^[1]。聚氨酯材料从液体到固体,可分为胶黏剂、涂料、密封胶、结构胶、弹性体、塑料、纤维等多种产品。在水利工程中,经常会用到除纤维外的多种产品。

本文从作者多年工作经验出发,介绍几种在水利工程中常用的聚氨酯材料,结合国内外研究及应用现状,分析其性能及优缺点及其工程使用部位。水利工程中用到的聚氨酯材料主要包括聚氨酯灌浆材料、补强材料、接缝材料以及涂料。以下就叙述这四类材料的研究和应用状况。

1 聚氨酯灌浆材料

由于工程基础变形、工程构筑物变形、结构体质量不合格等原因,工程中常常存在渗漏现象,轻则造成水量损失,重则造成结构破坏,采用防渗堵漏材料修复是水利工程运行中常常要进行的工作。市场上,防渗堵漏材料众多,聚氨酯灌浆材料因流动性好、固化快、封堵效果好等特点,常被用作工程堵漏材料。国内外专家学者进行过大量有关聚氨酯灌浆材料的研究:聚氨酯/水玻璃(PU/WG)用于海底隧道灌浆中,海水腐蚀引起强度降低,但对疲劳性能没有影响^[2];聚氨酯灌浆材料在 340 万次循环加载后有良好的稳定性和耐久性,其灌浆路基有良好的动力稳定性,在列车运行荷载作用下提供了足够的长期耐久性^[3];用于煤矿采空区封堵壁施工的 PU 注浆材料具有较高的注浆性能和较理想的抗压强度^[4];聚氨酯灌浆材料的温升速率低于普通聚合物,适用冻土路基疾病的快速修复的聚氨酯为低放热聚合物^[5];新型的高硬化应变清洁聚氨酯弹性体(PUE)灌浆材料,为基础修复提供了更好的选择^[6];催化剂的加入可显著提高 PU/WG 灌浆材料的化学反应速率,缩短凝胶时间和固化时间,提高 PU/WG 灌浆材料的热稳定性^[7];在水玻璃(44%)、n-羟甲基丙烯酰胺(3.5%)、丁烯二醇(1.5%)、烷

基酚聚氧乙烯(OP-9,0.5%)、2,20-偶氮杂二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷](0.35%)、2,2-二吗啉二乙醚(DMDEE,0.15%)和预聚物(50%)的最佳比例下,所制备的三维互穿网络结构的聚氨酯/水玻璃灌浆材料具有良好的柔韧性^[8];采用硅烷偶联剂 3-氯丙基三甲氧基硅烷(CTS)改善水玻璃(WG)在聚氨酯(PU)基体中的分布,提高 PU/WG 灌浆材料的交联密度,具有良好的动态力学性能^[9];界面粘结强度高改性聚乙烯醇纤维(MPVA)填充聚氨酯(MPVA/PU)灌浆材料,与纯 PU 相比,MPVA/PU 复合材料的力学性能和热空气老化性能显著提高^[10];添加催化剂可显著提高 PU/WG 灌浆材料的化学反应速率,降低凝胶时间和固化时间,其早期强度和后期强度都很好,后期压缩强度达到 66.1 MPa^[11];以 TDI/MDI 复合二异氰酸酯体系制得的亲水型聚氨酯灌浆料包水速率快,不含游离 TDI,环保性能优异;以高羟值聚醚多元醇、多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)和多种助剂为原料制得的疏水型聚氨酯灌浆料,具有较高的发泡倍率和抗压强度^[12];聚氨酯灌浆材料主要分为普通亲水型、普通疏水型、双组份、环保型和无溶剂等类型^[13];适当提高材料中 36/28 含量或提高-NCO 含量均可提高材料力学强度,空心微珠的加入会降低材料的物理机械性能,但适量加入空心微珠可以调节产品刚度,不必再进行产品结构的设计来满足刚度要求^[14];LW/HW 水溶性聚氨酯灌浆材料是华东院科研所在 20 世纪 70 年代末国内率先研制成功的高效堵水产品,在水电、矿山、地铁、城建等领域获得应用^[15];以甲苯二异氰酸酯(TDI)和聚醚多元醇(DJ-12)为单体,合成了一-NCO 封端的水溶性聚氨酯预聚体,并配以溶剂、催化剂、缓凝剂等助剂,制备了一种水溶性聚氨酯灌浆材料^[16];无溶剂的低黏度聚氨酯灌浆材料研究发现,固化剂为高活性含活泼氢化合物的灌浆材料黏度低,早期力学强度高^[17];以多亚甲基多苯基异氰酸酯(PAPI)、聚醚多元醇、1,4-丁二醇、三丙醇胺、溶剂油和水为原料,通过探讨不同因素对材料膨胀压、弹性模量和黏度等性能的影响,制备出无砒轨道路基翻浆冒泥整治用 PU(聚氨酯)灌浆材料^[18];新型聚氨酯灌浆材料比某煤矿现用的聚氨酯灌浆固化时间短,材料密度大,抗压强度高,安全系数大^[19];采用亲水性聚醚多元醇与 TDI 反应合成了单组份水溶性聚氨酯灌浆材料,适用于工程的快速堵水或潮湿基面的防护^[20];以磷酸作为缓凝剂,乙酸乙酯为溶剂,PM-33 为催化剂,采用 4% 纳米二氧化硅改性制得的注浆

材料性能较好、遇水膨胀率高、反应过程及产物环保无毒,可为复杂水文地质条件下的注浆工程提供一种新型的单组分水下速凝膨胀聚氨酯注浆材料^[21];将水玻璃溶液与聚氨酯的反应液以及增溶剂预混合,在反应固化的过程中形成了微观结构上的互穿网络,采用此新型复合改性聚氨酯灌浆材料修补的墙体无渗水、无湿渍现象,具有良好的防水效果^[22];冯志强等^[23]通过硅酸盐对传统聚氨酯注浆材料进行了改性研究,研发出既能保留聚氨酯材料本身优异的力学性能又避免其可燃等安全性能的缺点,适合矿山井下使用的改性聚氨酯注浆材料;宗红亮等^[24]采用不同官能度的小分子醇类为复合起始剂, KOH 为催化剂,与环氧丙烷(PO)、环氧乙烷(EO)进行加成反应,合成了水溶性聚氨酯灌浆材料用聚醚 GJ-480,其羟值约为 21 mgKOH/g。用 GJ-480 与甲苯二异氰酸酯(TDI)合成预聚体,由其制备的水性聚氨酯灌浆材料包水量高达自身质量的 30 倍,且物理性能良好,满足大坝、地下水道、隧道等工程的堵漏防渗要求。

综上所述,聚氨酯灌浆材料可以分为不发泡和发泡两大类。由特定设备在一定压力下灌入混凝土结构中的空洞、空隙中,使混凝土的结构紧密,堵塞渗水通道,从而达到混凝土结构的防渗堵漏目的。

优点:固化速度快,可快速堵漏,适应静态缝或无大变形的部位。

缺点:无变形能力,受拉或受压易造成二次破坏,在无应力应变时,易发生脆性破坏。

工程应用中常常存在的问题:

(1) 反应速度太快:聚氨酯灌浆材料都是双组份,甲组分是主剂,乙组分是固化剂,分别由灌浆机的两个提料泵从料桶内抽取出来,由机头喷出后两个组分高速搅拌均匀后由输料管送到灌浆口内。如果甲乙组分反应过快,则在输料管内反应固化,使得输料管堵塞,或者浆液流不到预定位置就固化,达不到目的。

(2) 反应速度太慢:如果在有水流的情况下,灌浆液流到预定位置后反应固化速度太慢,会被水流冲走;反应速度太慢也会降低施工效率。

(3) 发泡倍率对后期堵漏效果的影响:发泡型聚氨酯灌浆材料发泡倍率是指固化后的固体体积与发泡前的液体体积的比值,从 2 倍~50 倍不等,可以通过配方中物理发泡剂和化学发泡剂的添加量进行调整得到。发泡倍率不大于 20 倍时,固化后的材料硬度高,密度大,可以起到良好的支撑效果和堵漏

效果,但是成本较高;发泡倍率大于 20 倍时,成本降低,但是强度降低,密度变小,支撑效果和堵漏效果变差。

(4) 灌浆材料的阻燃性:很多工地,由于现场有切割产生的火星等原因,有阻燃性能要求,聚氨酯材料是有机材料,属易燃物,故需要在阻燃聚醚的基础上,添加液体阻燃剂,提高灌浆材料的阻燃性,目前可做到 B2 级阻燃。

建议:永久性的堵漏材料,可选用不发泡或者发泡倍率小于 20 的聚氨酯灌浆材料,起发时间在 8 s~15 s,阻燃级别在 B2 以上。临时性的堵漏材料,可选用发泡倍率在 20~30 倍的聚氨酯灌浆材料,起发时间在 6 s~8 s 左右的,阻燃性能可以无要求。

注意事项:B 料遇见空气中的水或明水会发生反应,使用时需要清理设备的管道,保持干净干燥,并在抽浆口用滤网进行过滤,以免杂物堵塞管路,影响施工或损坏注浆设备,施工完成后,若 B 料桶中还有没有用完的料,要把桶盖及时密封,以免材料结晶影响后期使用。

2 聚氨酯补强材料

聚氨酯补强材料从弹性体到刚性体,弹性模量从小到大,可用于填充混凝土结构内部空洞,蜂窝、麻面、钢筋保护层缺失等结构缺陷,混合后可在 5 s~120 s 固化,固化后强度可以达到 15 MPa~50 MPa,可同时作为功能材料和结构材料使用。国内外专家学者进行了很多关于聚氨酯补强材料的研究:随着聚醚-聚乙二醇分子量的增加,聚氨酯弹性体的硬度、拉伸强度和抗撕裂强度降低,但断裂伸长率增加;聚氨酯弹性体的性能随着硬段相含量的增加而增加; R 值(-NCO/-OH)控制在 1.01~1.03 之间^[25];不同异氰酸酯对聚氨酯弹性体性能的影响:在力学性能方面,HMDI 型聚氨酯弹性体的拉伸强度在 3 种材料中最高,达到 7.04 MPa,而 IPDI 型聚氨酯弹性体的断裂伸长率在 3 种材料中最高,达到 600%;HMDI 型聚氨酯弹性体的耐水性能和耐热性能也在 3 种材料中最优^[26];从氢键及微相分离角度来分别探究聚氨酯阻尼的影响因素,长支链占比增加,储能模量比值达到 268.28,聚氨酯的微相分离程度降低,氢键作用增强,在氢键作用和微相分离程度降低的双重作用下聚氨酯的有效阻尼(阻尼因子大于 0.3)温域超过 150℃(-50℃~100℃),极大改善了聚氨酯弹性体的阻尼性能,加入支链后聚氨酯具有一定的自修复性,对延长聚氨酯的使用寿命

有较大意义^[27];NCO 含量对 PTMG 体系聚氨酯弹性体的影响:随着 NCO 含量的增加,材料的交联密度、硬度、拉伸强度、300% 定伸应力和撕裂强度均呈现增加的趋势,且材料的耐磨性能变好,而其扯断伸长率和回弹性均下降,压缩永久变形率降低^[28];两种聚氨酯材料在断裂后均有良好的自愈合功能,断裂后的聚氨酯(PPG1000)在 40℃ 下 6 h 的拉伸强度和扯断伸长率能分别恢复到 2.58 MPa 和 500%,愈合效率为 30%,而原始拉伸强度并不高的聚氨酯(PPG2000)可分别达到 1.25 MPa 和 1 000%,愈合效率高达 94%。聚氨酯材料的自愈合性能并非完全由氢键强度决定,而是受到氢键强度和软段结构共同的影响^[29];当硬段含量为 62% 时,材料的拉伸强度、撕裂强度最高,扯断伸长率最低;当硬段含量为 63.5% 时,硬度、玻璃化转变温度最高;拉伸强度随温度的升高而降低,扯断伸长率随温度的升高先增加后减小,且在玻璃化转变温度附近达到最大。硬段含量为 62% 时,CPU 的综合性能较为优异,且具有典型的形变温敏性能,随着外界力的变化,聚氨酯弹性体的形变固定率变化并不是特别明显,而形变回复率因此下降^[30];随着硬段含量的增加,MPU 的玻璃化转变温度升高,耐低温性能变差。硬段含量越高,材料的损耗因子越大,阻尼性能越好。随着硬段含量的增加,硫化胶的拉伸强度、撕裂强度、硬度和定伸应力均增大,耐磨性能增强,而扯断伸长率和回弹性下降。耐压缩疲劳性能增强,压缩永久变形降低。硬段含量对 MPU 的耐热氧老化性能基本没有影响^[31];封端剂链长和软段分子量的增加,均能提高端环氧基聚醚型聚氨酯弹性体的拉伸性能,其拉伸强度和断裂伸长率分别可达 17.93 MPa 与 485%^[32];采用 MOCA/聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)混合扩链剂,通过预聚体法制备不同扩链剂比例的 PTMG-TDI 型 PU 弹性体。FTIR、DSC、DMA 测试发现:随着混合扩链剂中 PTMG1000($M_n = 1\ 000$)比例增加,PU 的氢键化指数降低,软硬段的微观相分离程度下降,硬段微晶的熔融温度和熔融焓随之减小,损耗因子 $\tan\delta$ 增大^[33];基于 NDI 的 TPU 在耐热性方面优于最近报道的高性能 TPU 材料,可用作 3D 打印材料。所提出的 NDI 基 TPU 的优异综合性能,特别是耐高温性能,为高性能弹性体的开发提供了新的视野,并将有助于更好地设计 NDI 基 TPU^[34]。

使用具有氢键功能的扩链剂提高微相分离度,与以 1,4-丁二醇为扩链剂的聚氨酯相比,双酰肼的聚氨酯拉伸强度也分别提高了 30% 和 76%。二氢

肼作为一种具有酰胺键的扩链剂,改善了聚氨酯弹性体的有序氢键比例、微相分离程度和力学性能^[35];热塑性聚氨酯弹性体经受加载-卸载循环,其应力软化和残余应变只有在达到最大应变引起永久变形时才对变形状态敏感^[35];当固化时间超过 10 h 后,聚氨酯的力学性能趋于稳定^[36];TPU 中软段可以作为 ABS 基体中“等效橡胶”相,从而减小熔体流动阻力和温差疲劳引起的熔体黏度差异,同时提高温差疲劳后材料强度保留率,延长制品使用寿命^[37];PCL/PPDI/BDO 聚氨酯弹性体的力学性能和耐热性能最好;PPDI/BDO/PCL 聚氨酯弹性体的储能模量优于 TDI/MOCA/PCL 弹性体^[38];GAP/PET 嵌段型热塑性聚氨酯弹性体的玻璃化转变温度可降低至 $-37.7\text{ }^\circ\text{C}$,在 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 低温环境发生韧性断裂,断裂强度为 25.78 MPa,断裂伸长率为 379.4%,具有优异的低温力学性能^[39];紫外老化前后试样的拉伸强度由 21.8 MPa 提高至 30.8 MPa,撕裂强度由 93 kN/m 上升到 109 kN/m,氧指数由 23.4% 下降至 21.4%,其他方面性能均无明显变化,分析可能是受到端基官能团和物料内部残留的少量扩链剂等影响因素影响,聚氨酯内部结构及柔顺性出现了微妙改变,导致其相关性能出现了不同程度的变化^[40];通过常温及在 60℃ 和 90℃ 恒温水浴中浸泡 1 d~3 d 后的力学性能测试研究了不同低聚物多元醇和聚酯多元醇的种类、游离异氰酸根含量及扩链剂的组成及配比对聚氨酯弹性体性能的影响,低聚物多元醇 PTMG1000 具有优异的力学及耐水解性能,聚酯多元醇中 CTP44 的力学性能和耐水解性能最好^[41];在聚氨酯弹性体的主链中引入了与芳香二硫键相邻的不对称脂环结构。该弹性体由聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和对羟基二苯基二硫醚(HPS)通过一锅法缩聚制备,优化后的试样具有优异的抗拉强度(46.4 MPa)、高韧性(109.1 MJ/m^3)、断裂后的自修复率(90.3%)、完全的划痕恢复(100%)和良好的抗穿刺性能^[42];PUDA 弹性体不仅具有超高的机械强度,而且具有良好的宽痕愈合能力^[43];针对自修复材料力学性能和自修复性难以兼顾的问题,采用传统预聚体法,引入含双硫结构的交联剂,制备得到既具有一定力学强度、又具有良好自修复性的聚氨酯弹性体^[44];在聚氨酯主链上引入可逆二硫键,同时使用硼酸构建的硼酸酯键作为可逆交联点,使聚氨酯内部形成交联网络结构,制备了一种兼具高强度、高韧性及高修复效率的自修复聚氨酯弹性体^[45];PPG-4 的加入可提高 PPG

型聚氨酯弹性体的拉伸强度、撕裂强度和硬度,PPG型聚氨酯弹性体的弹性模量、粘性模量和复数黏度均显著提高^[46];含芳基酰胺型 TPU 的弹性恢复能力并未随着它们硬度和刚性的增加而变差,还略优于 BDO-MDI 型 TPU,在 100% 应变条件下,弹性恢复率均大于 81%^[47];以木质素代替多元醇,采用真空熔融法成功合成了含木质素的聚酯多元醇(LPES),然后与异氰酸酯和扩链剂反应得到木质素基聚氨酯弹性体(LPUE),引入木质素后所得材料的综合力学性能显著提高,由于木质素分子链中极性基团的氢键作用形成微相有序结构,可以获得具有优异力学性能的 LPUE^[48];用不同种类异氰酸酯[脂肪族六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和脂环族异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)]对聚己内酯(PCL)进行改性,得到两端为羟基的异氰酸酯改性的 PCL 预聚体,PCL 异氰酸酯的改性有助于提高材料的强度、弹性、耐疲劳性和降解速率,同时未明显提高材料的细胞毒性^[49];随着 f-CNTs 含量的增加,所得 f-CNT/TPU 复合弹性体的拉伸强度和断裂伸长率均呈现先增后减趋势。当 f-CNTs 加入量为 0.3% 时,该复合弹性体的拉伸强度和断裂伸长率分别高达 36.5 MPa 和 630%,较纯 TPU 弹性体分别提高 40.4% 和 26.5%,并初步探讨了可能的增强增韧机理。而随着 f-CNTs 含量的增加,f-CNT/TPU 复合弹性体的表面自由能由 27.3 mN/m 降低至 9.9 mN/m,表现出优异的表面性能^[50];将羧基化甲壳素纳米晶(C-ChNC)添加到水性聚氨酯(WPU)中,制备 WPU/C-ChNC 纳米复合乳液及膜,考察了生物质纳米材料 C-ChNC 用量对 WPU 力学性能和热稳定性的影响。通过动态力学性能(DMA)、红外光谱(FTIR)和力学性能测试发现,由于 C-ChNC 与 WPU 分子链极性基团的氢键作用,两者存在较强的界面作用,当 C-ChNC 质量分数为 1% 时,WPU 复合材料拉伸强度提升了 53%。通过热失重分析发现,C-ChNC 明显改善 WPU 的热稳定性^[51];用聚乙二醇对氧化石墨烯进行了表面接枝改性,通过机械共混法制备了聚氨酯/改性氧化石墨烯复合材料。动态力学热分析表明,2% 氧化石墨烯的加入会导致胶料的玻璃化转变温度向高温偏移 6.2℃,而 2% 改性氧化石墨烯的加入则会使硫化胶的玻璃化转变温度向低温偏移 6.2℃,这表明改性氧化石墨烯的加入可以改善胶料的耐低温性能^[52];AFG 增强 AFG 与 TPU 界面的相互作用,最终增强了 TPU 的力学性能和摩擦学性能^[53];以聚四亚甲基醚二醇-二苯基甲烷二异氰酸

酯-1,4 丁二醇可制成石墨烯增强热塑性聚氨酯弹性体^[54]。

从以上综述可以看出,目前,开展的研究多是补强型弹性体聚氨酯材料的配方及性能研究,在水利工程中,聚氨酯补强材料还需要满足固化快,结构强度与周围混凝土基本相同,耐久性强等要求。目前在水利工程中使用的聚氨酯补强材料具有以下优点:强度高,聚醚型聚氨酯补强材料耐久性好,可做到与结构同寿命,是一种适应静态缝或无大变形的部位。有一定韧性,可满足无应力应变,相比无机补强材料,不易发生脆性破坏。但也存在成本较高,施工机械配套困难,以及前期缺少建模结构计算,缺少对后期实际效果的预测等工作步骤和设计。

3 聚氨酯接缝材料(密封胶)

在土木工程中,为适应结构变形,常常需要在混凝土结构中预留伸缩缝,在缝中嵌入接缝材料(密封胶)以保持结构的连续和完整,实现密封防渗作用。国内外学者进行了大量密封胶的研究:

韦代东等^[55]以聚醚三醇 EP-330NG、聚醚二醇 DL-1000D 和甲苯二异氰酸酯(TDI)为主要原料制备预聚体(A 组分),水、填料及其他助剂为 B 组分,制备了低模量双组分聚氨酯密封胶。密封胶体内部结构致密、气孔少,符合 JC/T 976—2005 的要求。

李秀军等^[56]制备了一种低模量、高断裂伸长率双组分聚氨酯密封胶,其 A 组分为含 NCO 的预聚物、B 组分为含胺基扩链剂 MDBA 的固化剂,可满足建筑上低模量、高伸长率聚氨酯密封胶的性能要求。

唐礼道等^[57]以醛亚胺为固化剂制备了一种双固化单组分聚氨酯密封胶,分析了固化剂对聚氨酯密封胶性能的影响,该密封胶在高温高湿下固化不鼓包,耐热性明显提高,对多种基材粘接性能优异。

韦健毅等^[58]将自制的 KS-500、国内某碳酸钙厂家专为聚氨酯领域定制生产的 NCC、美国特种矿物公司生产的 Thixo-Carb500 等 3 种不同纳米碳酸钙分别进行聚氨酯密封胶体系应用对比实验,KS-500 有效改善了国内传统纳米碳酸钙的吸湿稳定性,在聚氨酯应用体系中获得了与 Thixo-Carb500 较为接近的触变性和储存稳定性,并且在力学性能方面亦表现出色。

张虎极等^[59]应用 MDI、聚醚多元醇等原料合成了单组分聚氨酯密封胶粘剂,低不饱和度聚醚多元醇的加入,抗氧剂的使用,异氰酸酯三聚体的引入,

有机铋催化剂的作用对密封胶粘剂的耐老化性能有明显改善。

Xue 等^[60]提出了一种剪切疲劳载荷试验方法并对剪切疲劳载荷下密封胶的粘接性能进行了研究,硬相含量较低的密封胶具有较好的抗剪切疲劳性能。密封胶中没有新的化学键形成,但更多的软相熔合成硬段,这降低了密封胶的微相分离程度。氢键指数的发展规律与非晶相引起的密封胶力学行为的趋势相似。 R 值较高的密封胶的氢键指数退化更为显著,这与直接拉伸试验的结果一致。

Zhang 等^[61]提出了一种剪切疲劳载荷试验方法,并在分析密封胶实际工作条件的基础上确定了试验参数。对于剪切疲劳荷载前的密封胶, R 值与粘结强度呈正相关,但与破坏位移呈负相关。在剪切疲劳荷载作用下,试件的最大荷载和破坏位移均呈下降趋势, R 值越高,粘结性能下降越明显,表明硬段含量越低,粘结性能越好;剪切疲劳荷载试验过程中,密封胶中没有新的化学键形成,拉伸振动吸收使得羰基向更高的波数移动,表明硬段和软段进一步混合;在剪切疲劳荷载下,氢键指数呈波动下降趋势。

Shen 等^[62]建立本构模型来计算硅烷改性聚氨酯密封胶的拉伸变形,所建立的非线性本构模型能够准确地描述硅烷改性聚氨酯密封胶在温度、湿度和应变速率作用下的拉伸变形行为。

Li 等^[63]研制出一种新的密封胶来有效密封混凝土路面上的伸缩缝,提出 TiO_2 含量为 3% 时的 TiO_2/SMPU 复合材料具有特定的形状记忆 T_t ,当密封胶被用于混凝土路面时能满足伸缩缝的工程要求。

Panov 等^[64]研究了填料对聚氨酯密封胶工艺性能和空气湿固化密封胶物理力学性能的影响,高吸油率的填料有助于密封胶的触变性,而低吸油率的填料可以在保持高强度特性的同时形成填充度更高的复合材料。

Shen 等^[65]为了评估环氧树脂 (EP) 作为混凝土路面接缝专用热转变温度 (T_t) 密封胶时对形状记忆聚氨酯 (SMPU) 不同性能的影响,EP 改性 SMPU 具有良好的形状记忆效果;所制备的 EP 改性 SMPU 具有特定的 T_t ,能够满足实际工程的要求。

Boháček^[66]研究表明对水泥基材料的基面正确进行研磨,通过选择适当的密封胶和底漆,可以密封有问题水泥基材料且效果良好。

Ding 等^[67]合成了一种新型的含磷含氮阻燃聚

氨酯预聚体 (FRPUP),FRPUP 可以提高聚氨酯密封胶 (PUS) 的阻燃性能,FRPUS 良好的阻燃性能可归因于 FRPUP 中磷和氮的协同作用。

Zhang 等^[68]为了评价改性聚氨酯密封胶在工程应用中的力学性能,硅烷改性聚氨酯密封胶在恒定应变速率下表现出与温度相关,而在室温下表现出与速率相关,在 150°C 时,没有显示出明显的速率相关性,由于具有较高平均应变历史的先前循环加载,材料的循环应力松弛不明显,而对于具有较低平均应变历史的先前循环加载,材料的循环应力松弛继续发生,材料的循环强度随温度的升高而降低。

Ding 等^[69]合成了一种新型蓖麻油酸 (RA) 基含磷含氮阻燃多元醇 (FRPE),FRPE 可以提高聚氨酯密封胶 (PUS) 的热稳定性和阻燃性能,而无需任何阻燃剂。

从以上综述来看,目前大量的研究还处在实验室阶段,对其配方和基本性能的研究居多,而在水利工程中,接缝材料后期工程效果如何,除与胶体自身的性能有关外,密封胶与基面的粘接性能最为重要。尤其在水利工程中,防渗显得尤为重要,所以,水利工程中的密封胶必须是能与基面牢固粘接的接缝材料,故本文中,以接缝材料一词来阐述有关密封胶的内容。经过本人多年实验研究,聚硫密封胶仅仅起嵌缝作用,与混凝土基面粘接强度很小,硅酮类密封胶与石材、玻璃的粘接强度较高,但与混凝土的粘接强度也很小,环氧类密封胶硬度大、强度高,没有变形能力,不适用于伸缩缝,更适合于用作结构补强。这几类材料的性能比较,列于表 1,可供参考。

表 1 几类伸缩缝用材料的对比表

材料类型	聚硫密封胶	硅酮密封胶	环氧树脂密封胶	聚氨酯密封胶	PTN 石油沥青聚氨酯接缝材料 (密封胶)
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.60	1.40	1.30	1.20	1.15
拉伸强度/MPa	0.20	0.20	10.00	0.50	3.00
断裂伸长率/%	200	200	10	200	1000
粘接拉伸强度/MPa	0.02	0.02	5.00	0.05	1.00
粘接拉伸断裂伸长率/%	50	40	5	50	500
弹性恢复率/%	80	70	1	90	99
与混凝土潮湿基面粘接强度	0.0	0.0	0.1	0.0	0.5
综合评价	中	中	差	良	优

注:以上性能数据是通过测试市场上常见的合格产品所得。

水利工程中,使用的聚氨酯接缝材料有以下三类:

(1) 端氨基基(-NHCOO-)的聚氨酯接缝材料。这类材料固化后弹性模量小,胶体软,与混凝土基面粘接强度较好,弹性一般,变形后弹性恢复率低于80%,有塑性变形。

(2) 端异氰酸酯基(-NCO-)的聚氨酯接缝材料。这类材料与混凝土表面的活泼氢原子反应,可渗入混凝土结构表面,固化后弹性模量高,粘接强度高,弹性好,无塑性变形。但要注意异氰酸酯的含量,若超过5%,胶体变硬脆,弹性大大降低,无法适应变形,后期工程运行期间会造成胶体开裂,粘接面脱开等破坏现象。

(3) PTN 石油沥青聚氨酯接缝材料。PTN 石油沥青聚氨酯接缝材料(以下简称 PTN 材料)是西北农林科技大学研发的科技成果,曾作为主要成果之一获得 2003 年陕西省科学技术进步一等奖和 2004 年国家科学技术进步二等奖。PTN 材料为双组份:甲组份中的一部分异氰酸酯基团与混凝土表面的氢原子反应,生成氨基甲酸酯,另一部分异氰酸酯与乙组份中的胺类扩链剂反应,加长了分子链,使胶体的弹性增强;乙组份中的石油沥青本身就是一种防水耐水性能极为优异的材料,大大提升了普通聚氨酯材料的耐水解性。普通聚氨酯密封胶是弹性材料,而 PTN 材料是黏弹性材料,故 PTN 材料与混凝土干燥或潮湿界面上都可以实现牢固粘接,这是目前为止其他材料无法实现的,这一优势使得二十二年来,被用在全国多个水利工程,如三峡、溪洛渡、向家坝、葛洲坝、李家峡、公伯峡等三百余个新老水利工程中,从而两次被写入国家标准《渠道防渗工程技术规范》(GB/T 50600)中。

PTN 材料的粘接机理如图 1 所示。首先是胶黏剂在被粘物上表面扩散逐渐浸润,最终胶黏剂与被粘物形成面接触,然后 PTN 材料胶黏剂与混凝土表面发生物理或化学变化形成次价键或化学键而粘附。

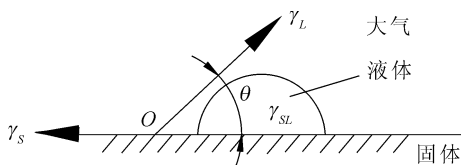


图 1 液体与固体表面的接触面

图中 γ_{SL} 、 γ_L 及 γ_S 分别为固-液界面、液体和固体表面张力。达到平衡时

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta$$

则

$$\cos\theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L}$$

粘接后形成如图 2 所示树根型结构:

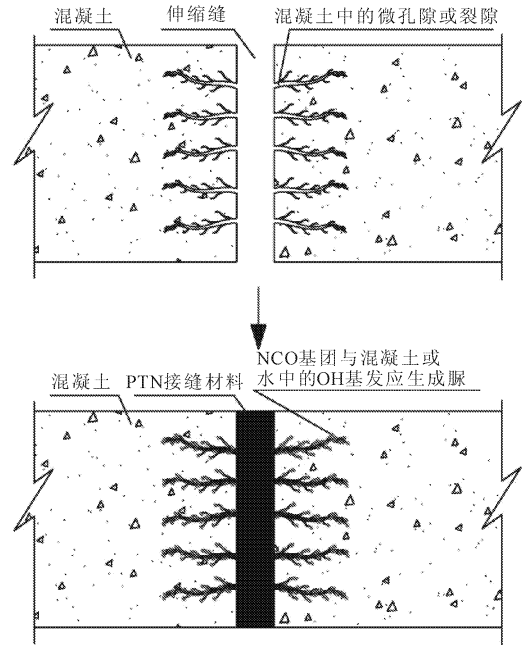


图 2 树根型结构

4 聚氨酯涂料

聚氨酯涂料,是涂刷于混凝土表面,固化后在混凝土表面形成一层保护膜,将外界环境中的水、空气与混凝土隔绝,从而达到防渗、防止混凝土碳化、防止钢筋生锈等目的的一种材料。国内外开展了大量的研究:

Rad Seyed Vahid 在水性聚氨酯(WBPU)树脂中,利用 HMDS(1,1,1,3,3,3-六甲基二硅氮烷)、PDMS(羟基聚硅氧烷)改性、 Al_2O_3 纳米颗粒(NPs),制备了两种不同的超疏水性涂层:HS 和 PS,PS 涂层和 HS 涂层的减阻率分别提高到了 18.771% 和 16.141%,另外观察到超疏水管中的摩擦系数显著降低^[70];Nguyen 等^[71]研究表明在聚氨酯聚合物基体中加入纳米复合材料可以提高 PU 基体的耐紫外线性能;Mc 等^[72]以对羟基苯甲醛、3-氨基丙醇和 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)为原料,合成了一种新型双羟基阻燃剂 4-DOPO-((3-羟丙基(亚甲基))苯酚(PHID),成功制备了含磷(P)和硅(Si)复合阻燃型水性聚氨酯(FR/Si-WPU);Monteiro 等^[73]对水性聚氨酯(WPU)/二氧化硅(来自稻壳灰)复合材料进行了加速风化试验,以评价这些材料的热和物理性能的变化。复合材料是

通过两种不同的方法制备的:原位聚合法和共混法,通过共混法获得的 WPU/二氧化硅复合材料具有最高的热降解和加速风化抗性。

Wu 等^[74]为了提高非异氰酸酯聚氨酯(NIPU)的耐化学性,选择两种二缩水甘油醚,双酚 AF(E-AF)和全氟辛基缩水甘油醚(PFGE)分别合成两种不同的环状碳酸酯:双酚 AF(EC-AF)和全氟辛基环状碳酸酯(PFGC),研究了 PFGC 用量对 NIPU 性能的影响,随着 PFGC 含量的增加 NIPU 涂层的摆测硬度相对降低。NIPU 涂层具有优异的柔韧性、附着力和抗冲击性。它们还显示出良好的热稳定性,5%的减重温度(T5%)范围为 249℃~271℃。这些涂层具有极低的吸水性、良好的疏水/疏油性能和耐腐蚀性能。

由于水利工程往往在有水或潮湿界面上施工,或者施工完成后,运行期涂刷了聚氨酯防水涂料的工程部位长期处于水下,所以,水利工程中用的聚氨酯涂料必须是油性的,不能用水性聚氨酯防水涂料。

水利工程中用到的聚氨酯涂料主要分为以下两种:

(1) 单组份聚氨酯涂料:是端异氰酸酯基的聚氨酯预聚体,与空气中的水分反应而固化。

(2) 双组份聚氨酯涂料:常见的是双组份,一个组份是聚氨酯预聚体,另一个组份是能与预聚体反应,生成氨基甲酸酯。

在聚氨酯化学反应中,将异氰酸酯组份的量适当加大,提高反应温度,则游离的异氰酸酯基团与氨基甲酸酯生成脲基甲酸酯,还有异氰酸酯与水反应,生成脲基,脲基与脲基甲酸酯反应生产聚脲。聚脲材料的拉伸强度往往大于 10 MPa,比普通聚氨酯涂料的强度至少高三倍以上,耐磨性能大大提高,耐水流冲刷能力大大提高。根据施工方式的不同,可分为以下两种方式:

(1) 喷涂聚脲。双组份设备将聚脲主剂和胺类或金属类催化剂分别由两个送料管送出后高速混合后喷出,涂覆于混凝土结构(或金属结构)的表面,形成一层致密的保护层,完全固化后可达到抗冲耐磨的作用。喷涂聚脲具有固化时间短,施工效率高的优点。缺点是喷涂机的电源、清洗等问题。

(2) 手刮聚脲。由于聚脲材料分子量高,常温下比较黏稠,流动性差,无法实现自流平,可由施工人员用工具将聚脲刮涂于混凝土结构(或金属结构)的表面,形成致密的保护层,完全固化后可达到抗冲耐磨的作用。手刮聚脲具有施工简便的优点,

但是手刮聚脲的固化时间比喷涂聚脲长至少 3 倍以上。

以上两类聚脲,已经用于溢洪道、隧洞等输水工程中,起到良好的防水、抗冲耐磨效果。

5 研究前瞻

随着我国高分子产业链的逐步完善,精细化工的水平提升,聚氨酯原材料的丰富,聚氨酯材料的性价比将会越来越高。我国大量水利工程逐步进入老化维护运行时期,聚氨酯材料将会越来越多地应用于水利工程防渗堵漏及加固工程中。作者个人认为,未来聚氨酯类材料的研究大致方向及内容如下:

(1) 精细化工产品的国产化势在必行,以免被"卡脖子",随着精细化工国产化,相关配方和性能研究也会增多,聚氨酯材料的成本将会下降,将会在更注重性价比的水利工程中大量使用。

(2) 配套施工设备功能的提升势在必行,随着人工智能和通信技术的发展,智能灌浆、智能喷涂、智能嵌缝自动化设备将会代替人工,达到更优的施工质量。

(3) 理想的建模软件 and 自学习智能计算模拟系统的出现势在必行。对于聚氨酯补强材料(弹性体和刚性体),只要将本构模型输入计算机系统,就能得到一定外界条件下补强材料的受力和变形,从而节约实验成本,提高应用效率和准确性。

总之,任何一个领域的发展,都不仅仅是某一个学科的发展,更会是交叉学科、复合科学的融合发展。相信随着我国科技力量的发展,聚氨酯材料在水利工程中将会得到越来越多的研究成果和更好的应用效果。

参考文献:

- [1] Kausar A, Aspects of Polyurethanes[R]. Vol. 1, ed. by F Yilmaz. InTech, London, UK, pp, 2017:1 - 16.
- [2] Li S, Wang P, Yuan C, et al. Adaptability of polyurethane/water glass grouting reinforcement to subsea tunnels [J]. Construction and Building Materials, 2021, 311: 125354.
- [3] Bian X, Duan X, Li W, et al. Track settlement restoration of ballastless high-speed railway using polyurethane grouting: Full-scale model testing [J]. Transportation Geotechnics, 2021, 26:100381.
- [4] Ren B, Shen J, Liu W, et al. Fracture characteristics of polyurethane grouting materials based on acoustic emission monitoring[J]. Shock and Vibration, 2021:1-14.
- [5] Zhang B, Wang B, Zhong Y, et al. Experimental study

- on reducing the heat of curing reaction of polyurethane polymer grouting material [J]. *Advances in Polymer Technology*, 2021, 1:1-10.
- [6] Fang H, Zhao P, Zhang C, et al. A cleaner polyurethane elastomer grouting material with high hardening strain for the fundamental rehabilitation: The comprehensive mechanical properties study [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 318:125951.
- [7] Zhang Q, Hu X, Wu M, et al. Effects of different catalysts on the structure and properties of polyurethane/water glass grouting materials [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(27):46460.
- [8] Yang Z, Zhang X, Liu X, et al. Flexible and stretchable polyurethane/water glass grouting material [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 138:240-246.
- [9] He Z, Li Q, Wang J, et al. Effect of silane treatment on the mechanical properties of polyurethane/water glass grouting materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 116:110-120.
- [10] Cao M, Wang C, Xia R, et al. Preparation and performance of the modified high-strength/high-modulus polyvinyl alcohol fiber/polyurethane grouting materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 168:482-489.
- [11] 张茜, 吴明跃, 胡相明. 催化剂对聚氨酯/水玻璃灌浆材料力学性能的影响 [J]. *矿业研究与开发*, 2019, 39(10):31-36.
- [12] 刘玉亭, 孙德文, 冉千平, 等. 高性能水活性聚氨酯灌浆堵漏材料的制备与性能研究 [J]. *中国建筑防水*, 2015(1):11-14.
- [13] 杨向东, 朱红梅. 国内聚氨酯灌浆材料的种类及其应用领域 [J]. *山东工业技术*, 2015(2):140-141.
- [14] 姜凌, 郑晖, 王黎明, 等. 双组分聚氨酯灌浆材料的研制 [J]. *弹性体*, 2017, 27(6):38-41.
- [15] 吴启民. 水溶性聚氨酯灌浆材料的应用详解 [J]. *大坝与安全*, 2017(5):68-71.
- [16] 王花, 李会录, 韩江凌. 水溶性聚氨酯灌浆材料凝胶时间的探讨 [J]. *现代塑料加工应用*, 2017, 29(1):27-29.
- [17] 靳昊. 无溶剂低黏度聚氨酯灌浆材料的制备研究 [J]. *铁道建筑*, 2019, 59(6):146-149.
- [18] 王鑫. 无砟轨道路基翻浆冒泥整治用聚氨酯灌浆材料的研制 [J]. *中国胶粘剂*, 2017, 26(5):42-44.
- [19] 刘广建, 陈冲冲, 陈国富. 新型聚氨酯灌浆材料的研制 [J]. *塑料*, 2012, 41(4):38-39.
- [20] 郑先军, 李红英, 伊善科. 单组份水溶性聚氨酯灌浆材料研究 [J]. *新型建筑材料*, 2013, 40(8):59-61.
- [21] 杨柱, 薛忍, 王军, 等. 改性聚氨酯快速注浆堵水材料的研制及性能 [J]. *煤田地质与勘探*, 2020, 48(2):134-140.
- [22] 谢丽丽, 郑先军. 互穿网络型改性聚氨酯灌浆材料的开发及应用 [J]. *新型建筑材料*, 2021, 48(8):147-149.
- [23] 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, 35(8):1559-1564.
- [24] 宗红亮, 俞中锋, 张丽君, 等. 新型亲水性聚醚的研制及其在 PU 灌浆材料中的应用 [J]. *聚氨酯工业*, 2015, 30(3):43-46.
- [25] Xie F C, Guo F Q. The influential factors of property on polyether-polyol type polyurethane elastomer [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 2423(704):289-293.
- [26] 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.
- [27] 卢珣, 徐敏, 李志鹏, 等. 宽温域高阻尼聚氨酯弹性体的制备 [J]. *工程科学学报*, 2020, 42(3):365-371.
- [28] 史中行, 张建航, 李侃旭, 等. NCO 含量对 PTMG 体系聚氨酯弹性体的影响 [J]. *塑料工业*, 2021, 49(8):27-31.
- [29] 王建辉, 赵悦菊, 郑永立, 等. 分子量不同的软段对自愈聚氨酯弹性体性能的影响 [J]. *合成橡胶工业*, 2021, 44(4):280-284.
- [30] 李廷廷, 刘锦春. 硬段含量对聚酯型温敏聚氨酯弹性体性能的影响 [J]. *材料导报*, 2021, 35(2):2161-2165.
- [31] 崔胜恺, 李侃旭, 史中行, 等. 硬段含量对混炼型聚氨酯弹性体性能的影响 [J]. *热固性树脂*, 2021, 36(2):18-21, 30.
- [32] 张杰, 卢奕江, 陈萍萍, 等. 端环氧基聚醚型聚氨酯预聚体的合成及其弹性体的制备与性能 [J]. *材料科学与工程学报*, 2021, 39(3):398-406.
- [33] 易玉华, 陈智兴, 周鑫. 混合扩链剂对聚氨酯弹性体氢键和阻尼性能的影响 [J/OL]. *湖南大学学报 (自然科学版)*:1-6[2022-01-08].
- [34] Hu S K, Shou T, Zhao X, et al. Rational design of a novel NDI-based thermoplastic polyurethane elastomer with superior heat resistance [J]. *Polymer*, 2020, 205:122764.
- [35] Gao Y, Lv J, Li L, et al. Effect of diacylhydrazine as chain extender on microphase separation and performance of energetic polyurethane elastomer [J]. *e-Polymers*, 2020, 20(1):469-481.
- [36] Bartolomé L, Aurrekoetxea J, Urchequi M A, et al.

- The influences of deformation state and experimental conditions on inelastic behaviour of an extruded thermoplastic polyurethane elastomer[J]. *Materials and Design*, 2013,49:974-980.
- [37] Gang L U, Shuai C G, Yang X. Effect of curing time on properties of polyether MDI polyurethane elastomer[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021,1965(1).
- [38] 曾威,李冉,王钊智,等.温差疲劳载荷下热塑性聚氨酯弹性体对丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物性能的影响[J/OL]. *高分子材料科学与工程*:1-11[2022-01-08].
- [39] 林兴权,林嘉怡,许紫婷,等.聚氨酯弹性体的合成与耐热性能研究[J]. *聚氨酯工业*,2018,33(6):12-15.
- [40] 徐明辉,杨伟涛,卢先明,等. GAP/PET 嵌段型热塑性聚氨酯弹性体的低温力学性能[J/OL]. *火灾药学学报*:1-7[2022-01-08].
- [41] 陆刚,帅长庚,杨雪,等.紫外老化对聚醚-MDI型聚氨酯弹性体性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*,2020,36(11):117-120,126.
- [42] 孙浩,李廷廷,于向伟,等.聚氨酯弹性体力学及防水性能研究[J]. *热固性树脂*,2020,35(6):15-19.
- [43] Wu H T, Jin B Q, Wang H, et al. A robust self-healing polyurethane elastomer enabled by tuning the molecular mobility and phase morphology through disulfide bonds[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2021, 39(10):1-11.
- [44] Zw A, Jza B, Hla B, et al. A novel polyurethane elastomer with super mechanical strength and excellent self-healing performance of wide scratches[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020,149.
- [45] 李千龙,王梓豪,陈康,等.高强度自修复聚氨酯弹性体的制备及性能[J]. *爆破器材*,2021,50(6):1-7.
- [46] 盛叶明,程波,卢珣.基于多重可逆作用的自修复聚氨酯弹性体的制备及性能[J]. *高等学校化学学报*,2020,41(3):572-581.
- [47] 许召赞,李江,伍伟玲,等.微交联 PPG 型聚氨酯弹性体的制备与性能[J]. *材料导报*,2020,34(16):16172-16176.
- [48] 郑梦凯,张聪聪,李伯耿.含芳杂环热塑性聚氨酯弹性体的合成与表征[J]. *高校化学工程学报*,2019,33(4):933-941.
- [49] Sun N, Di M W, Liu Y. Lignin-containing polyurethane elastomers with enhanced mechanical properties via hydrogen bond interactions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021,184:1-8.
- [50] 陈超,包春燕,袁敏,等.新型改性聚己内酯型聚氨酯弹性体的合成及性能[J]. *高等学校化学学报*, 2016,37(12):2291-2298.
- [51] 贾润萍,代丽,滕娜,等.高强韧氟化碳纳米管/热塑性聚氨酯复合弹性体的合成与表征[J]. *新型炭材料*,2015,30(4):378-384.
- [52] 侯家瑞,刘大营,刘成顺,等.羧基化甲壳素纳米晶补强水性聚氨酯研究[J]. *聚氨酯工业*,2021,36(4):24-27.
- [53] 付文,王丽,黄建宁,等.聚乙二醇功能化氧化石墨烯/聚氨酯复合材料的制备与性能[J/OL]. *高分子材料科学与工程*:1-11[2022-01-08].
- [54] 王梅桂,王湘玲,叶相元.氨基化氟化石墨烯增强热塑性聚氨酯的制备与性能研究[J/OL]. *表面技术*:1-9[2022-01-08].
- [55] 韦代东,曾娟娟,许一梅.低模量水固化双组分聚氨酯密封胶的制备和性能[J]. *聚氨酯工业*,2021,36(2):28-31.
- [56] 李秀军,罗伟雄,张中华.一种低模量、高断裂伸长率双组分聚氨酯密封胶的制备[J]. *中国建筑防水*, 2020(2):14-17.
- [57] 唐礼道,艾少华,赵祖培.一种双固化单组分体系聚氨酯密封胶的研制[J]. *中国胶粘剂*,2019,28(3):27-29,33.
- [58] 韦健毅,杜年军,颜千才.聚氨酯密封胶专用纳米碳酸钙的研制与开发[J]. *中国建筑防水*,2021(5):21-25.
- [59] 张虎极,刘鹏,韩胜利.耐老化性能优异的单组分聚氨酯密封胶粘剂研制[J]. *粘接*,2017,38(12):40-44.
- [60] Xue H, Tan Y, Sha A. Developing rules of adhesive properties and mechanism of ballastless-track sealants in shear-fatigue loading[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2020,32(12):04020359.
- [61] Zhang J, Shen H Z, Zhang X, et al. Experimental and theoretical investigation of mechanical behavior related to temperature, humidity and strain rate on silane-modified polyurethane sealant[J]. *Polymer Testing*, 2021, 103.
- [62] Shen D, Shi S, Xu T, et al. Development of shape memory polyurethane based sealant for concrete pavement[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 174:474-483.
- [63] Li X, Li J, Wang J, et al. Recent applications and developments of Polyurethane materials in pavement engineering[J]. *Construction and Building Materials*, 2021,304.
- [64] Panov Y T, Timakova K A. Effects of fillers on properties of one-part polyurethane sealants with presence of a latent curing agent[J]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Khimiya Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2019,

- 62(9):60-65.
- [65] Shen D, Shi S, Xu T. Synthesis and performance evaluation of epoxy resin-modified shape memory polyurethane sealant [J]. *Journal of Testing and Evaluation*, 2018, 46(4):21070298.
- [66] Boháček A. Properties of selected polyurethane sealants in the sealing of cement-based materials [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, 1066(1):012007.
- [67] Ding H, Xia C, Wang J, et al. Inherently flame-retardant flexible bio-based polyurethane sealant with phosphorus and nitrogen-containing polyurethane prepolymer [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(10):5008-5018.
- [68] Zhang J, Shen H Z, Li H Y, et al. Effects of temperature, strain rate, and cyclic loading on mechanical behavior of silane-modified polyurethane sealant [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 138(15):20195.
- [69] Ding H, Wang J, Wang C, et al. Synthesis of a novel phosphorus and nitrogen-containing bio-based polyols and its application in flame retardant polyurethane sealant [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 124:43-50.
- [70] Rad S V, Moosavi A, Nouri-Boroujerdi A, et al. Drag reduction in internal turbulent flow by fabricating superhydrophobic Al_2O_3 /waterborne polyurethane coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2021, 421:127406.
- [71] Nguyen Q B, Pham N C, Nguyen T H C, et al. Porous nonhierarchical CeO-SiO nanocomposites for improving the ultraviolet resistance capacity of polyurethane coatings [J]. *Materials Research Express*, 2021, 8(5):056405.
- [72] Mc A, Jing L A, Xc B, et al. A halogen-free, flame retardant, waterborne polyurethane coating based on the synergistic effect of phosphorus and silicon [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 158:106359.
- [73] Monteiro W F, Miranda G M, Soares R R, et al. Weathering resistance of waterborne polyurethane coatings reinforced with silica from rice husk ash. [J]. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, 2019, 91(4):e20181190.
- [74] Wu Z J, Tang L Y, Dai J T, et al. Synthesis and properties of fluorinated non-isocyanate polyurethanes coatings with good hydrophobic and oleophobic properties [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2019, 16(5):1233-1241.

特邀作者简介

张慧莉,女,生于1969年,博士,研究员。研究方向为水工材料、建筑材料、高分子建筑材料、高分子工程材料、高性能混凝土等。

作为第一负责人主持国家级项目8项,包含国家农业成果转化资金重点项目1项;国家“863”项目子题2项;“十一五”支撑计划子题2项;“十二五”支撑计划子题2项。主持省部级课题7项,其他纵向课题11项。以第一发明人获得国家专利23件,其中发明专利17件,发明专利PTN石油沥青聚氨酯接缝材料(密封胶)解决了长期以来无法将极性很低的石油沥青与异氰酸酯相混溶的关键科学问题,PTN材料实现了接缝材料的更新换代和冷施工革命,以其优越的性能被写入国家标准《渠道防渗技术规范》(GB/T 50600—2010)和《水利先进实用技术重点推广目录》,获得水利部《水利先进实用技术推广证书》。发表SCI、EI等学术论文五十余篇。2003年获陕西省科技进步一等奖《渠灌类型区农业高效用水模式》;2005年获国家科技二等奖《西北地区农业高效用水技术与示范》;2014年获第十届陕西青年科技奖。