http://pmse.scu.edu.cn

微胶囊相变材料对聚氨酯注浆材料固化放热行为的影响

樊康鑫[1]，董晓宇[1]，王俊杰[1]，刘 志[1]，徐佳乐[1]，王晨曦[1]，齐新慧[1]
张雪敏[1]，丁运生[1,2]
(1.合肥工业大学 化学与化工学院，安徽 合肥 230009；2.先进功能材料与器件安徽省重点实验室，安徽 合肥 230009)

摘要：聚氨酯注浆材料在固化时由于芯部热量的聚集会发生热解甚至阴燃，造成材料性能劣化和使用安全性隐患。文中通过将相变蓄热微胶囊引入聚氨酯注浆材料中实现对材料固化放热行为的可控调节。通过界面聚合制备了一系列以聚氨酯为壳、石蜡为芯的微胶囊相变材料(MEPCMs)，并与多元醇、催化剂共混后与多异氰酸酯反应制备聚氨酯注浆材料。使用激光粒度仪、差示扫描量热仪、热重分析仪和红外热像仪对所合成的MEPCMs的粒径与热行为进行了表征，并使用旋转黏度计、万能试验机等测试了聚氨酯注浆材料A组分的浆液黏度、固结体的力学性能与固化行为。结果表明，与未改性的聚氨酯注浆材料相比，加入MEPCMs可使固化最高反应温度显著降低，固化时间明显延长，固化放热速率降低。随着MEPCMs含量的增加，A组分浆液黏度增加，固结体强度下降。当MEPCMs质量分数为15%时，A组分浆液黏度为551.9 mPa·s，固化最高反应温度为98.7 ℃，固化时间为235 s，固结体压缩及拉伸强度分别为44.9 MPa和14.7 MPa。所制备的相变材料改性的聚氨酯注浆材料在保持良好的浆液可注性、固结体强度及热稳定性的同时，实现了对固化放热行为的调控。

关键词：微胶囊相变材料；聚氨酯；注浆材料；固化放热
中图分类号：TV42 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)07-0001-09

聚氨酯(PU)注浆加固材料广泛应用于煤矿、高速铁路、地铁和隧道等土木工程的建设和维护领域，其具有浆液黏度适中、凝结时间可调、固结体强度高、耐化学腐蚀等特点，固化后可在岩体内形成网络骨架结构，使围岩破坏机制发生根本性转变，提高围岩的承载能力[1,2]。

聚氨酯注浆材料在固化过程中，异氰酸酯与活性羟基化合物的反应会释放大量热量，同时由于固结体导热系数较低，密闭空间内大量使用时热量难以释放，会使材料芯部发生热分解，导致烧芯、阴燃的现象，造成材料性能劣化，并对周围环境产生明显的热效应，存在严重的安全隐患[3]。

对工程用聚氨酯注浆材料反应放热的可控调节是近年来研究的热点问题之一。通过添加二氧化硅等无机填料[4~6]，或向体系中引入环氧树脂等有机树脂进行改性[7~9]，可减少注浆材料中单位质量内异氰酸酯与活性羟基化合物的反应量，降低固化反应的放热量[10,11]。然而，无机填料的团聚会使浆液黏度上升，影响浆液的充填压密过程；有机树脂的引入会降低固结体的压缩强度，不利于加固后岩体残余强度的提升。研究表明，在聚氨酯基体中引入适量的相变微胶囊(MEPCMs)可提高其热能储存能力[12~14]。因此，利用MEPCMs较高的潜热值可减少材料在固化阶段的热量释放，实现对加固材料放热行为与固

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0120
收稿日期：2023-08-16
基金项目：国家自然科学基金资助项目(U2001223)；国家重点研发计划(2020YFC1909900)；安徽省重大科技专项揭榜挂帅类项目(2021e03020008)
通讯联系人：丁运生，主要从事高分子材料的结构控制与高性能化、功能与精细高分子的合成与应用研究，E-mail: dingys@hfut.edu.cn；董晓宇，主要从事聚氨酯材料的合成与性能研究，E-mail: dongxy@mail.hfut.edu.cn

化过程的调控。但目前鲜有探究微胶囊对聚氨酯注浆体系反应放热、固化过程、浆液黏度和固结体性能影响的报道。

基于以上考虑，本文首先制备了一系列以石蜡（十八烷）为芯材、聚氨酯为壁材的MEPCMs，并与多元醇、催化剂组分混合为A组分，多异氰酸酯为B组分，通过简便的“一步法”工艺制备了相变微胶囊改性的聚氨酯加固材料。通过改变相变微胶囊的比例，探究其对聚氨酯加固材料A组分浆液黏度、固化时间及反应温度、固结体强度、热稳定性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

十八烷（OD）：工业级，武汉拉那白医药化工有限公司；六亚甲基二异氰酸酯（HDI）、聚乙烯亚胺600（PEI-600）、二月桂酸二丁基锡（DBTDL）：分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；丙三醇（Glycerol）：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；十二烷基磺酸钠（SDBS）：分析纯，沃瑞达斯实验试剂耗材；Pluronic F127：分析纯，德国巴斯夫股份有限公司；多苯基多亚甲基多异氰酸酯（PAPI）：工业级，德国巴斯夫股份有限公司；聚醚多元醇4450：工业级，河北亚东化工集团有限公司；聚醚二元醇N220：工业级，红宝丽集团股份有限公司；去离子水：实验室自制。

1.2 聚氨酯石蜡相变微胶囊的制备

首先在40 ℃烧杯中按照Tab.1的MEPCMs的制备配方加入一定计量比的石蜡与HDI，搅拌使其均匀混合，作为油相；然后将计量的F127和SDBS溶于装有一定质量的去离子水的三口烧瓶中，在40 ℃的水浴中加热搅拌10 min，搅拌转速为500 r/min，然后分别提高转速至750 r/min，1500 r/min，2000 r/min和3000 r/min，滴加入油相，保持转速30 min，然后加入聚乙烯亚胺600和丙三醇、DBTDL的混合液，升温至60 ℃，转速降至600 r/min，反应2 h。待反应结束后使其冷却，冷却完毕之后进行抽滤，使用去离子水、石油醚洗涤至少3次，最后干燥得到微胶囊。制备示意图如Fig.1所示。

1.3 相变石蜡微胶囊改性聚氨酯加固材料的制备

首先，按照Tab.2中聚氨酯加固材料的制备配方表称取一定计量比的聚醚多元醇4450于三口烧瓶中并置于110 ℃的油浴锅中，使用连有干燥塔的真空泵减压至－0.1 MPa，脱水2 h，之后在常温常压下密封保存，待其冷却至室温后备用。聚醚二元醇N220的脱水工艺同上。

（1）A组分浆液的制备：称取一定计量比的多元醇4450，N220，DBTDL和MEPCM-2，搅拌器转速为1000 r/min下搅拌、混合；

（2）B组分浆液的制备：按配方称取一定质量的多异氰酸酯PAPI，搅拌器转速为1000 r/min，搅拌1 min，得到B组分浆液；

（3）固结体的制备：将上述A，B组分浆液充分搅拌30 s，搅拌器转速为2000 r/min，混合均匀后快速倾倒入自制的聚氯乙烯模具中，待其浆液由液态变

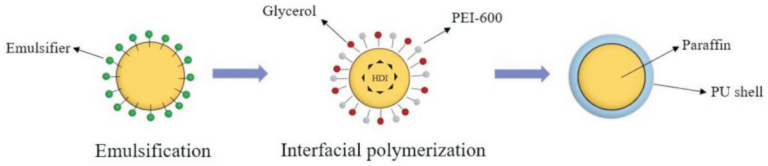


Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of MEPCMs

Tab. 1 Formulations of MEPCMs

Samples	*m*(OD) /g	*m*(HDI) /g	*m*(Glycerol) /g	*m*(PEI-600) /g	*m*(SDBS) /g	*m*(F127) /g	*m*(DBTDL) /g	*m*(H_2O) /g
MEPCM-1	5.00	1.00	0.20	0.25	1.50	1.50	0.05	97.00
MEPCM-2	4.00	1.00	0.20	0.25	1.50	1.50	0.05	97.00
MEPCM-3	3.00	1.00	0.20	0.25	1.50	1.50	0.05	97.00
MEPCM-4	2.00	1.00	0.20	0.25	1.50	1.50	0.05	97.00

Tab. 2　Formulation of polyurethane reinforcement materials

Samples	*m*(PAPI) /g	*m*(4450)/g	*m*(N220)/g	*m*(DBTDL) /g	*m*(MEPCM) /g
PU	34.11	35.00	15.00	0.05	0
PU-5	41.57	33.25	14.25	0.05	2.50
PU-10	45.30	31.50	13.50	0.05	5.00
PU-15	49.03	29.75	12.75	0.05	7.50
PU-20	52.76	28.00	12.00	0.05	10.00

为固态,固化反应完成,然后从模具中取出固结体,室温静置3 d熟化,进行力学性能和反应最高温度测试。

1.4　测试与表征

1.4.1　*傅里叶变换红外光谱分析*:通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet 67型,美国Thermo Nicolet)对制备的MEPCMs和聚氨酯注浆加固材料进行分析。在500~4000 cm^{-1}范围内、分辨率2 cm^{-1}、扫描次数30次的衰减全反射模式下扫描。

1.4.2　*粒径测试*:使用动态激光粒度分布测定仪(Zetasizer Nano ZS90,英国Malvern Panalytical)在室温对制备的MEPCM-2进行粒径测试。测试前使用去离子水制备质量分数0.1%的MEPCM溶液用于测试。

1.4.3　*黏度测试*:浆液黏度是使用数字黏度计(LVDV-II+P,美国Brookfield)并根据ASTM D1084-08标准进行测量。测试数据结果需要在所选黏度计转速下量程的60%~80%之间,每组试样重复测试3次,将3次的测试结果取平均值。

1.4.4　*力学性能测试*:使用万能试验机(CMT4101-SANS,MTS)测试聚氨酯加固材料的压缩性能。按照《AQ/T 1089-2020 煤矿加固煤岩体用高分子材料》标准,将试样制成圆柱体,直径为50 mm,高度为100 mm,测量时压缩速度为5 mm/min,每组试样重复测试3次,将3次的测试结果取平均值。

使用万能试验机(CMT4101-SANS,MTS)测试聚氨酯加固材料的拉伸性能。按照《GB/T 2567-2008 树脂浇注体性能试验方法》制备拉伸试样,以10 mm/min的拉伸速度、50 mm的标距进行测试。每组试样重复测试3次,将3次的测试结果取平均值。

1.4.5　*固化温度与固化时间测试*:按照《AQ/T 1089-2020 煤矿加固煤岩体用高分子材料》标准,使用数字式测温仪(UT320,UNI-T)测量样品固化反应温度。在(25±2) ℃,先将两组份浆液混合,快速搅拌,混合均匀后迅速倒入测试模具中,模具直径为50 mm、高度为100 mm,然后马上将热电偶温度计的探头插入到试样的中心处,每10 s记录1次固化温度与固化时间数据,每组试样重复测试3次,将3次的测试结果取平均值。

1.4.6　*热重分析*:使用热重分析仪(TGA,Q500,美国TA)分析MEPCMs和聚氨酯加固材料的热稳定性与降解行为。在氮气条件下,从30 ℃加热到600 ℃,然后在600 ℃保持1 min,升温速率为10 ℃/min,得到试样质量随温度的变化曲线。

1.4.7　*差示扫描量热分析*:使用差示扫描量热仪(DSC,Q2000,美国TA Instruments)分析MEPCMs的相变行为。测试样品气体为氮气。以10 ℃/min的速率从−10 ℃加热到60 ℃,稳定5 min,得到热行为曲线。

1.4.8　*热渗透性分析*:使用红外热像仪(Ti480 PRO,美国FLUKE)分析MEPCMs在40 ℃的热渗透行为,每隔30 s捕捉记录1次图像。

2　结果与讨论

2.1　MEPCMs结构分析

Fig.2为MEPCMs的红外谱图,可以看到,与OD的红外光谱曲线相比,MEPCMs在3320 cm^{-1},1640 cm^{-1}及1524 cm^{-1}处分别出现了—NH的伸缩振动吸收峰、羰基的伸缩振动吸收峰以及—NH的弯曲振动吸收峰,这些吸收峰的出现表明制备的微胶囊中有PU的形成,同时,在2270 cm^{-1}附近没有—NCO的特征峰出现,表明HDI已经完全参加了界面聚合反应,没有游离的—NCO残存[15]。而在2850 cm^{-1},2940 cm^{-1},1462 cm^{-1}和731 cm^{-1}附近都出现了与OD相同

的吸收峰，证明MEPCMs中存在石蜡[16]。

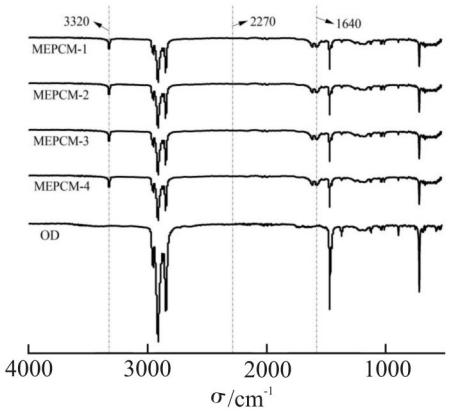


Fig. 2 Infrared spectra of MEPCMs

Tab. 3 Particle size of MEPCMs

Samples	Stirring rate/(r·min^{-1})	Size-average/μm
MEPCM-2-1	750	20.78
MEPCM-2-2	1500	15.64
MEPCM-2-3	2000	10.21
MEPCM-2-4	3000	4.23

2.2 MEPCMs粒径分析

微胶囊粒径的影响因素有反应温度、转速、乳化剂等，其中，分散过程的转速对其影响较大。保持其他条件不变，对不同转速下制得的MEPCM-2的粒径进行测定，探究混合转速对MEPCMs粒径的影响，其结果如Tab.3所示。在转速为1500 r/min时，MEPCMs的平均粒径为15.64 μm，在转速为3000 r/min时，MEPCMs的粒径为4.23 μm。可以看出，当装置转速越高时，制得的MEPCMs的粒径越小，这是由于在高转速下，油相会形成更小、更均匀的液滴，从而得到更小粒径的微胶囊[17]。但随着转速的进一步提高，会破坏MEPCMs的封装结构，导致OD渗出影响注浆效果。小粒径的微胶囊易于在浆液中分散，保证注浆材料的可注入性，1500 r/min的转速下制备的MEPCMs兼具较小的粒径与较好的封装效果。

2.3 MEPCMs热性能

2.3.1 热重分析：以不同OD/HDI比例制备的MEPCMs的TGA曲线及DTG曲线如Fig.3所示。结果显示，未进行微胶囊包覆的石蜡约在120 ℃左右开始分解失重，在230 ℃左右完全分解；微胶囊后石蜡的稳定性均有提高，说明制备的聚氨酯外壳可提高OD的热稳定性。另外，随着OD/HDI比的减小，即芯材不断减少，MEPCMs的热稳定性相应增加，这是壁材增多、壳层厚度增加所致。对比OD的热重曲线还可以看出，MEPCMs的热分解过程可以大致分为3个分解阶段，首先在150~260 ℃温度范围内，失重速率较快，对比可知，这主要是芯材石蜡热分解的缘故；第2阶段在260~340 ℃之间，该阶段失重较小；最后阶段在340 ℃之后，壁材聚氨酯开始分解[18]。

2.3.2 差示扫描量热分析：对MEPCMs进行DSC分析，Fig.4显示了MEPCMs的DSC曲线，根据DSC曲线计算得到的相应数据如Tab.4所示。可以看出，MEPCMs的吸热峰与纯OD曲线相比都向高温方向移动，这是因为MEPCMs的聚氨酯壳层导热性较低影响了热传递。随着OD/HDI比的减小，其MEPCMs的潜热先增大后减小，这是因为当芯材石蜡较多时，石蜡液滴不能充分、完全地被聚氨酯壁材包裹，而随着壳层材料的增加，石蜡逐渐被聚氨酯外壳完全包裹，潜热相应增加；随着石蜡的进一步减

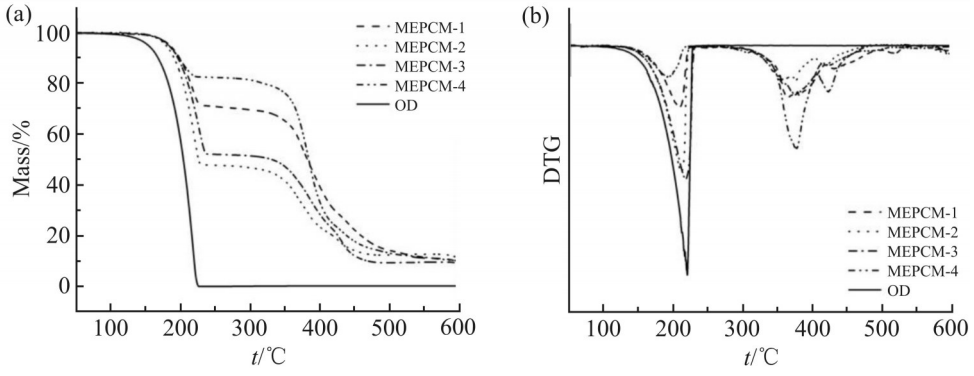


Fig. 3 (a) TGA and (b) DTG curves of MEPCMs

少,微胶囊内部包裹的石蜡减少、潜热减小。从表中可以看到,芯材石蜡包覆率与TG曲线MEPCMs的石蜡失重率相接近[19]。

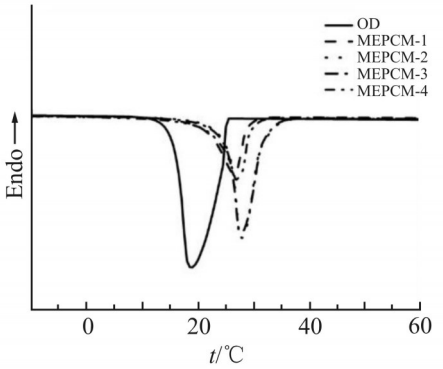


Fig. 4 DSC curves of MEPCMs

2.3.3 热渗透行为:把不同OD/HDI比的MEPCMs置于温度为40 ℃的加热台上,并使用校准的红外相机捕捉记录MEPCMs的温度分布随时间的演变过程。加热至180 s过程中MEPCMs的温度随加热时间的变化如Fig.5所示,详细数据如Tab.5所示。*m*(OD)/*m*(HDI)为4:1时,180 s时MEPCM-2已被完全加热,MEPCM-3及MEPCM-4均还未被完全加热,这说明MEPCM-2的热渗透比MEPCM-3和MEPCM-4要快,完全被加热需180 s左右,而MEPCM-3需218 s、MEPCM-4需235 s;MEPCMs的升温速率随着OD/HDI比的下降而呈上升趋势,这是由于其壁材逐渐增多影响了热传递所致,这与DSC的测试结果相一致。因此,这种对环境温度的延迟热响应归因于石蜡熔化相变引起的潜热吸收以及壁材的阻碍所产生的热缓冲效应[20]。结合热分析结果,MEPCM-2具有最佳的潜热与热渗透行为,因此将其用于制备工程用聚氨酯注浆加固材料。

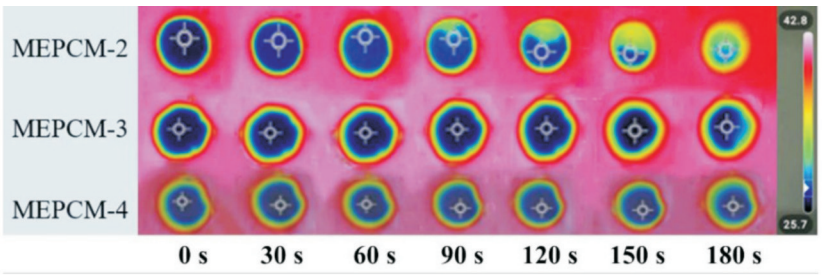


Fig. 5 Evolution of the temperature distribution of MEPCMs with time

Tab. 4 Corresponding data of DSC curves of MEPCMs

Samples	OD	MEPCM-1	MEPCM-2	MEPCM-3	MEPCM-4
ΔH_m /(J·g^{-1})	242.5	81.1	154.3	149.0	89.4
T_m /℃	18.8	26.6	27.9	27.9	26.8
Efficiency /%	100.0	33.1	63.6	61.4	36.9

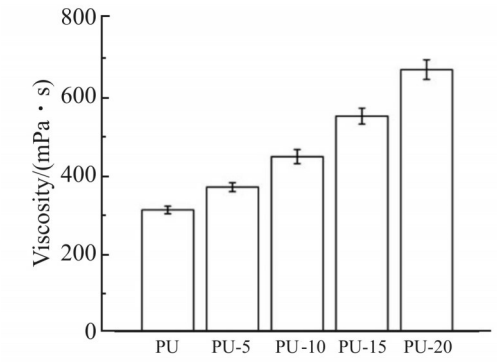


Fig. 6 Relationship between slurry viscosity and MEPCMs content

2.4 聚氨酯加固材料A组分浆液黏度

材料的浆液黏度是影响注浆材料实际应用效果的重要指标之一[21]。

Tab. 5 Time required for MEPCMs to be completely heated

Samples	MEPCM-2	MEPCM-3	MEPCM-4
m(OD)/*m*(HDI)	4:1	3:1	2:1
Time/s	180	218	235

将MEPCM-2作为填料加入后会对其浆液流动性造成一定的影响,如Fig.6所示,A组分浆液黏度随着MEPCMs含量的提升而逐渐升高,Tab.6显示了其浆液黏度变化过程的相关数据。未添加MEPCMs的浆液黏度为311.9 mPa·s,添加含量为5%(含量以多

Tab. 6 Data related to the variation of slurry viscosity with MEPCMs content

Samples	PU	PU-5	PU-10	PU-15	PU-20
Viscosity /(mPa·s)	311.9	370.3	448.1	551.9	670.5

元醇组分计，下同）时，其黏度增加至370.3 mPa·s，随着含量继续增加至10%，其浆液黏度增加至448.1 mPa·s，当含量增加至20%时，浆液黏度增加至670.5 mPa·s。这是由于溶液中非溶粒子增多，且MEPCMs的表面能较大，导致浆液黏度随MEPCMs含量的增加而增加。浆液黏度增大不仅会影响材料的可注性，还可能会使固化过程中浆液中的气泡不易散出，使材料的发泡程度增大。

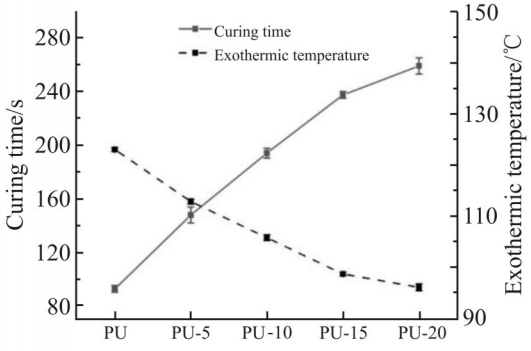


Fig. 7 Effect of MEPCMs content on curing time and curing exothermic temperature

2.5 聚氨酯加固材料固化时间及固化放热温度

固化时间与固化温度是影响聚氨酯加固材料使用安全性的重要指标。从Tab.7及Fig.7可以看出，PU体系的固化时间仅为90 s，最高固化放热温度为123.1 ℃，固化迅速，不利于实际注浆时的安全操作，添加10%的MEPCMs后，其固化时间延长至195 s，最高固化放热温度为105.8 ℃，而当添加量增加到20%后，固化时间大幅延长至253 s左右，最高固化放热温度降至96.1 ℃。可以看出，MEPCMs的加入可以延长聚氨酯加固材料的固化时间，降低最高固化放热温度。这是因为MEPCMs中含有可相变物质石蜡，其在常温呈固态，材料固化阶段温度升高时，一部分热量会被MEPCMs吸收而发生固液相转变，造成固化反应前期升温较慢，延长了固化时间，降低了固化放热速率，固化反应放出的热量可以更多地向外界环境传递，从而降低了体系最高固化放热温度。

Tab. 7 Curing time and curing exothermic temperature of polyurethane reinforcement materials with different MEPCMs contents

Samples	Curing time/s	Exothermic temperature/℃
PU	90	123.1
PU-5	147	112.9
PU-10	195	105.8
PU-15	235	98.7
PU-20	253	96.3

2.6 聚氨酯加固材料固结体强度

对不同MEPCMs含量的聚氨酯加固材料的固结体强度进行了测试，Fig.8(a)为压缩强度测试结果。可以看出，未添加MEPCMs的聚氨酯加固材料的固结体压缩强度为52.5 MPa，当MEPCMs质量分数为10%时，聚氨酯加固材料的固结体压缩强度为47.92 MPa，而当MEPCMs质量分数增加至20%时，聚氨酯

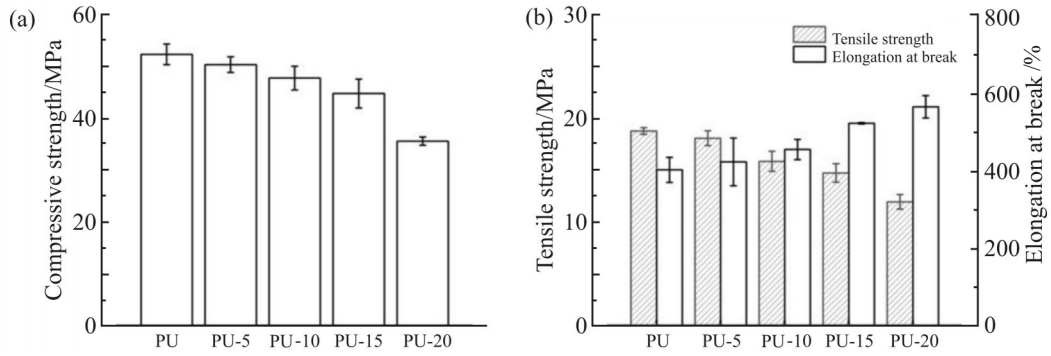


Fig. 8 (a) Compressive strength, (b) tensile strength and elongation at break of polyurethane reinforcement materials with different MEPCMs contents

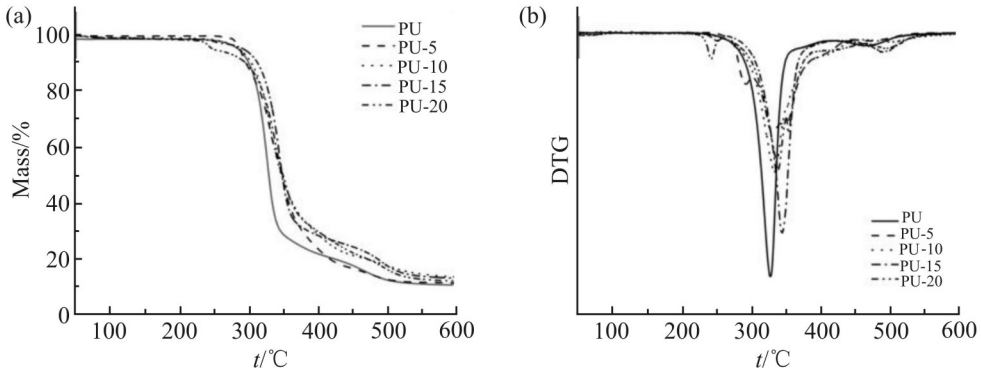


Fig. 9 (a) TGA and (b) DTG curves of polyurethane reinforcement materials with different MEPCMs contents

加固材料的固结体压缩强度降至35.7 MPa，MEPCMs含量的增加对聚氨酯加固材料的固结体压缩强度有不利影响。这是因为MEPCMs含量的不断增加，其在体系中聚集程度增加，不利于其在材料基体中的均匀分散，所产生的应力集中点在施加载荷之后易产生缺陷[16]，降低了聚氨酯加固材料的固结体压缩强度，但在15%的添加量下注浆材料的固结体压缩强度仍可满足《AQ/T 1089-2020 煤矿加固煤岩体用高分子材料》标准的要求。

Fig.8(b)为拉伸强度和断裂伸长率测试结果，可以看出，未添加MEPCMs的聚氨酯加固材料的固结体拉伸强度为18.8 MPa、断裂伸长率为401.6%；当MEPCMs质量分数为10%时，聚氨酯加固材料的固结体拉伸强度为15.9 MPa、断裂伸长率为454.2%；而当MEPCMs质量分数增加至20%时，聚氨酯加固材料的固结体拉伸强度降至11.9 MPa、断裂伸长率为409.1%。添加MEPCMs的聚氨酯加固材料的固结体拉伸强度变化趋势与压缩强度基本相符；在MEPCMs含量较低时，断裂伸长率有所提高，这可能是由于细小的MEPCMs颗粒在承受拉伸载荷时能与PU基体一起发生移动，当MEPCMs含量较高时，体系内填料聚集，使断裂伸长率降低，在20%的添加量下注浆材料的固结体拉伸强度仍可满足《AQ/T 1089-2020 煤矿加固煤岩体用高分子材料》标准的要求。

2.7　注浆材料的热稳定性

对不同MEPCMs含量的聚氨酯加固材料的热稳定性能进行了测试，Fig.9(a)为其TGA曲线，Fig.9 (b)为DTG曲线，相应的热性能参数如Tab.8中所示。

Tab. 8 Thermal performance parameters of polyurethane reinforcement materials with different MEPCMs contents

Samples	$T_{5\%}$/℃	T_{max}/℃	Residue/%
PU	288.1	328.2	10.8
PU-5	286.9	329.5	10.9
PU-10	292.3	333.9	12.1
PU-15	293.3	344.9	12.2
PU-20	248.3	338.6	11.0

未添加MEPCMs注浆材料的$T_{5\%}$为288.1 ℃，MEPCMs质量分数为10%的PU-10的$T_{5\%}$为292.3 ℃，MEPCMs质量分数为20%的PU-20的$T_{5\%}$为248.3 ℃。可以看出，材料的初始热分解温度随MEPCMs含量的升高呈先升高后降低的趋势，这说明MEPCMs含量较低时，对聚氨酯加固材料的热稳定性无较大的不良影响，而当其含量较高时，过多的MEPCMs易在PU中聚集，当加热时未被交联结构的PU所保护而先分解。未添加MEPCMs的纯PU的T_{max}为328.2 ℃，MEPCMs质量分数为10%的PU-10的T_{max}为333.9 ℃，MEPCMs质量分数为20%的PU-20的T_{max}为338.6 ℃。未添加MEPCM的纯PU、MEPCMs质量分数为10%的PU-10和MEPCMs质量分数为20%的PU-20的残炭量分别为10.8%，12.1%和11.0%，这说明MEPCMs的加入提高了聚氨酯加固材料的残炭量，另外从DTG曲线中可以看到，PU-20的曲线在200~300 ℃间出现了1个峰，这说明此时发生了MEPCMs芯材的热分解，交联结构的聚氨酯已不再有很好的保护作用。

3 结论

（1）以十八烷为芯材，六亚甲基二异氰酸酯、丙三醇、聚乙烯亚胺等制备聚氨酯壁材，通过界面聚合制备了一种聚氨酯相变微胶囊。当m(OD)/m(HDI)=4:1，1500 r/min时制备的MEPCM粒径约为15.64 μm，潜热可达到154.3 J/g，MEPCM的热渗透达到34 ℃需要180 s，热稳定性良好。

（2）MEPCMs的引入显著降低了聚氨酯加固材料的固化放热最高温度。这是由于聚氨酯固化放出的热量一部分被MEPCMs发生相转变而吸收，另一部分由于固化时间的延长而传递到外界环境中；

（3）所制备的相变微胶囊改性聚氨酯加固材料可以在保持较好的浆液可注性及固结体强度、热稳定性的前提下，实现对聚氨酯固化放热行为的调控，为协调聚氨酯加固材料力学性能与固化放热行为提供了一条可行的解决思路。

参考文献：

[1] Li X, Cao Z, Xu Y. Characteristics and trends of coal mine safety development[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2020: 1-19.

[2] Saleh S, Yunus N Z M, Ahmad K, *et al*. Improving the strength of weak soil using polyurethane grouts: a review[J]. Construction and Building Materials, 2019, 202: 738-52.

[3] 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: 9954498.

[4] Do T V V, Le V H V, Thai N U N, *et al*. The influence of nano-silica on the thermal conductivity of polyurethane foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138: 50715.

[5] Lee D I, Ha Y H, Jeon H, *et al.* Preparation and properties of polyurethane composite foams with silica- based fillers[J]. Applied Sciences, 2022, 12: 7418.

[6] Yang Z, Zhang X, Liu X, *et al.* Flexible and stretchable polyurethane/waterglass grouting material[J]. Construction and Building Materials, 2017, 138: 240-246.

[7] 李会录, 李涛, 祁向花, 等. 聚氨酯增韧改性环氧树脂的制备及性能表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(7):15-22.
Li H L, Li T, Qi X H, *et al*. Preparation and characterization of polyurethane toughened modified epoxy resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(7):15-22.

[8] Chen J B, Lin S Y, Ahmad N, *et al.* Design of acrylate-terminated polyurethane for nylon seamless bonding fabric part I: design of the end- capping thermoplastic polyurethane adhesive with acrylate copolymer[J]. Polymers, 2022, 14: 4079.

[9] Sun Y Y, Chen C H. Interpenetrating polymer network of blocked polyurethane and phenolic resin. I. synthesis, morphology, and mechanical properties[J]. Polymer Engineering & Science, 2011, 51: 285-293.

[10] Xu S, Wang S, Zhong Y, *et al.* Compression characteristics and constitutive model of low- exotherm modified polyurethane grouting materials[J]. Advances in Civil Engineering, 2020: 1958473.

[11] 沈佳豪，袁楠，马彦龙，等. 低温矿用聚氨酯注浆材料研究[J]. 化工新型材料, 2022, 50(10): 290-293.
Shen J H, Yuan N, Ma Y L, *et al*. Research on low-temperature mining PU grouting material[J]. New Chemical Materials, 2022, 50(10): 290-293.

[12] Mahajan U R, Emmanuel I, Sreenivasarao A, *et al.* Development of smart polyurethane foam with combined capabilities of thermal insulation and thermal energy storage by integrating microencapsulated phase change material[J]. Polymer Bulletin, 2023, 80: 13099-13115.

[13] Zhai X, Wang J, Zhang X, *et al*. Polyurethane foam based composite phase change microcapsules with reinforced thermal conductivity for cold energy storage[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 652: 129875.

[14] 王中立, 郭晨忱, 胡先海, 等. 阴离子型含硅水性聚氨酯壁材相变储能微胶囊的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(3): 96-103.
Wang X L, Guo C C, Hu X H, *et al*. Preparation and properties of phase change energy storage microcapsules with silicon-containing anionic waterborne polyurethane as shell material[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(3): 96-103.

[15] 刘长伟, 史颖, 马驰, 等. 异氰酸酯硬段对聚氨酯结构及性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(3): 79-84.
Liu C W, Shi Y, Ma C, *et al*. Effect of isocyanate hard segment on structure and property of polyurethane[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(3): 79-84.

[16] Du W, Yu J, He B, *et al*. Preparation and characterization of nano-SiO_2/paraffin/PE wax composite shell microcapsules containing TDI for self- healing of cementitious materials[J]. Construction and Building Materials, 2020, 231: 117060.

[17] Lv X, Guo P, Liu H, *et al.* Preparation of paraffin-based phase-change microcapsules and application in geopolymer coating[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2018, 15: 867-874.

[18] Hu D, Wang Z, Ma W. Fabrication and characterization of a

novel polyurethane microencapsulated phase change material for thermal energy storage[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 151: 106006.

[19] Deng H, Yang W, Cai T, *et al*. Phase-change composites silicone rubber/paraffin@SiO_2 microcapsules with different core/shell ratio for thermal management[J]. International Journal of Energy Research, 2021, 45: 18033-18047.

[20] Wang H, Zhao L, Song G, *et al.* Organic-inorganic hybrid shell microencapsulated phase change materials prepared from SiO_2/TiC- stabilized Pickering emulsion polymerization[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 175: 102-110.

[21] Zhang Q, Zhang C, Lin Y, *et al.* Numerical study on seepage of chemical grout flow in rock fracture under temperature field[J]. Geofluids, 2022, 2022: 1-15.

Effects of Microencapsulated Phase Change Materials on Exothermic Behavior of Polyurethane Grouting Material During Curing Process

Kangxin Fan[1], Xiaoyu Dong[1], Junjie Wang[1], Zhi Liu[1], Jiale Xu[1], Chenxi Wang[1]
Xinhui Qi[1], Xuemin Zhang[1], Yunsheng Ding[1,2]
(*1. Department of Polymer Materials and Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Anhui Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices, Hefei 230009, China*)

ABSTRACT: During the curing process of polyurethane grouting material, thermal decomposition or even smoldering of the material will occur due to the accumulation of heat in the core, resulting in deterioration of material performance and potential safety hazards in use. In this study, microencapsulated phase change materials were introduced into the polyurethane grouting material to achieve a controllable adjustment of the exothermic behavior during its curing process. A series of microencapsulated phase change materials (MEPCMs) with polyurethane as shell and paraffin wax as core were prepared by interfacial polymerization and blended with polyols and catalysts, and then reacted with polyisocyanates to prepare polyurethane grouting materials. The particle size and thermal behavior of the synthesized MEPCMs were characterized by laser particle size meter, differential scanning calorimeter, thermogravimetric analyzer, and infrared thermography. The slurry viscosity, mechanical properties of the cured material and curing behavior of the component A of polyurethane grouting material were tested by rotational viscometer and universal testing machine. The results show that compared with the unmodified polyurethane grouting material, the addition of MEPCMs significantly reduces the maximum exothermic temperature during its curing process, increases the curing time, and reduces the heat release rate. With the increase of MEPCMs content, the viscosity of the component A increases, and the strength of the cured material decreases. When the mass fraction of MEPCMs is 15%, the slurry viscosity of component A is 551.9 mPa·s, the maximum exothermic temperature is 98.7 ℃, the curing time is 235 s, and the compressive and tensile strengths of the cured material are 44.9 MPa and 14.7 MPa, respectively. The prepared polyurethane reinforcing materials modified with phase change materials achieve ideal thermal stability, while maintaining an ideal slurry injectability, strength of solid body and thermal stability.

Keywords: microencapsulated phase change materials; polyurethane; grouting material; curing exothermic temperature