



移动扫码阅读

张增誉.安全型聚氨酯加固材料的制备及防火性能研究[J].煤炭科学技术,2020,48(12):148-152.doi:10.13199/j.cnki.cst.2020.12.018
ZHANG Zengyu.Research on preparation and fire resistance performance of safety polyurethane reinforcing material [J].Coal Science and Technology,2020,48(12):148-152.doi:10.13199/j.cnki.cst.2020.12.018

安全型聚氨酯加固材料的制备及防火性能研究

张 增 誉

(国家能源集团榆林神华能源有限责任公司,陕西 榆林 719000)

摘要:聚氨酯类注浆材料因反应温度高、阻燃性差致使存在引发火灾的风险,为了避免内因火灾常利用硅酸盐对聚氨酯进行改性,但高分子主剂、催化剂和溶剂等对该体系安全指标的影响规律仍不明确。制备硅酸盐改性聚氨酯加固材料,并深入研究催化剂(BDMA、DBTDL)、高分子主剂(PAPI、DL-2000D)及溶剂(乙二醇丁醚醋酸酯)等对材料最高反应温度、固化时间、抗压强度和氧指数的影响。结果表明:①质量分数为0.1%的BDMA和质量分数为0.1%的DBTDL复合催化剂具有协同增效作用,不仅提高了催化活性,而且使得发泡反应和凝胶反应达到了较好的平衡,抗压强度提高至55.8 MPa;②当PAPI和DL-2000D的总量不变时,随PAPI:DL-2000D(质量比)降低,固化时间和黏度随之增加,最高反应温度和抗压强度逐渐降低,但PAPI:DL-2000D在85:15~90:10时,材料综合性能最佳;③随着溶剂含量的增加,固化时间、最高反应温度和抗压强度逐渐降低,乙二醇丁醚醋酸酯具有可燃性,导致试样氧指数减小,材料阻燃性下降。

关键词:聚氨酯加固材料;硅酸盐改性;发泡反应;凝胶反应;材料综合性能;矿井火灾

中图分类号:TD353 文献标志码:A 文章编号:0253-2336(2020)12-0148-05

Research on preparation and fire resistance performance of safety polyurethane reinforcing material

ZHANG Zengyu

(National Energy Group Yulin Shenhua Energy Co.,Ltd.,Yulin 719000,China)

Abstract:Polyurethane grouting materials have the risk of causing fire due to high reaction temperature and poor flame retardancy.In order to avoid internal fires,silicate is often used to modify polyurethane,but the main polymer,catalyst and solvent are safety indicators for the system.The law of influence is still not very clear.To this end,this article prepared silicate modified polyurethane reinforcement materials, and in-depth study of catalysts (BDMA,DBTDL),polymer main agents (PAPI,DL-2000D) and solvents (ethylene glycol butyl ether acetate) The influence of the material's maximum reaction temperature,curing time,compressive strength and oxygen index.The results show that:①0.1% BDMA and 0.1% DBTDL catalysts have a synergistic effect after being compounded,which not only improves the catalytic activity, but also makes the foaming reaction and the gel reaction reach a better balance, and the compressive strength increase to 55.8 MPa.②When the total amount of PAPI and DL-2000D remains unchanged,as the PAPI:DL-2000D (mass ratio) decreases,the curing time and viscosity increase, and the maximum reaction temperature and compressive strength gradually decrease.However,when PAPI:DL-2000D is between 85:15~90:10, the overall performance of the material is the best.③With the increase of solvent content,curing time, maximum reaction temperature and compressive strength gradually decrease, and because of the flammability of ethylene glycol butyl ether acetate, the oxygen index of the sample decreases and the flame retardancy of the material decreases.

Key words:polyurethane reinforcement material; silicate modification; safety; maximum reaction temperature; oxygen index; compressive strength;mine fire

0 引言

自20世纪60年代以来,高分子类的注浆材料

已在全球范围内迅速发展^[1]。因具有良好的流动性和优异的力学性能,聚氨酯类注浆材料在煤矿领域被广泛用于加固破碎煤岩层、充填采空区和堵漏

收稿日期:2020-08-15;责任编辑:郭 鑫

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2016YFC0501104);煤炭开采水资源保护与利用国家重点实验室开放基金资助项目(SHJT-16-30.5)

作者简介:张增誉(1970—),男,内蒙古鄂尔多斯人,高级工程师,硕士。E-mail:13948776093@126.com

风等^[2-6]。聚氨酯类的注浆材料一般由双组分构成,其中一组分为聚醚和助剂组成的混合溶液(一般称为白料或A组分),另一组分为多异氰酸酯和增塑剂组成的混合溶液(一般称为黑料或B组分)^[8]。聚氨酯注浆材料在使用过程中会释放大量的热,1 mol的羟基和异氰酸根基团完全反应可产生约100 kJ的热量^[9-12]。近年来,煤矿井下火灾事故频发,2019年11月山东济宁嘉祥的梁宝寺能源公司井下3306掘进工作面因使用聚氨酯类的注浆材料而引发的火灾事故造成了11人被困,虽然最终11人全部获救,但如何提高产品安全性,才能使类似事故不再发生^[13-15]。聚氨酯类注浆材料引发的火灾分为外因火灾和内因火灾,内因火灾是由于聚氨酯材料的自燃引起的,聚氨酯材料在固化过程中内部产生大量的热量,热量不断积聚并诱发热分解反应,此时材料内外应力会不均匀,从而导致材料本身产生贯穿式的裂隙,使材料与氧气充分接触,从而自燃引起火灾。外因火灾是由于聚氨酯材料在固化反应的过程中不断对外放热,煤层的吸热速度大于散热速度导致煤层温度不断升高,而破碎带中的煤层氧气较为充足,最终导致火灾的发生,除了煤层以外,木材、棉纱和竹纤等也是井下常见可燃物^[16-18]。由上述可知,聚氨酯引发火灾的途径主要有自燃和引燃2类,硅酸盐改性的聚氨酯材料中含有大量SiO₂,使材料本身不可自燃,具有较高的安全性。为避免引燃的发生,需降低材料的放热量。目前评价高分子加固材料放热量的高低主要是测定材料混合固化过程中的最高反应温度,而为了达到治理综采面破碎煤岩体的目的,除降低材料最高反应温度外,材料力学性能也至关重要。基于此,制备硅酸盐改性的安全型聚氨酯加固材料,研究催化剂BDMA和DBTDL、PAPI和DL-2000D的比例以及溶剂(乙二醇丁醚醋酸酯)用量对材料最高反应温度、固化时间、抗压强度和氧指数等指标的影响,进一步提高注浆加固材料的安全性。

1 安全型聚氨酯加固材料制备与性能测试

1.1 制备样品所需的原材料和仪器

试验中所用到的原料包括:多亚甲基多苯基异氰酸酯(PAPI)、水玻璃、甘油、聚醚多元醇(DL-2000D)、二甲基苄胺(BDMA)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、乙二醇丁醚醋酸酯。试验中所用到的仪器包括:300T万能材料试验机、JF-3数显氧指数测定仪、NDJ-5S数显旋转式黏度计、悬臂式数显电动搅拌机,安全型聚氨酯加固材料。

1.2 安全型聚氨酯加固材料制备方法

1)制备硅酸盐改性聚氨酯复合浆料。首先,将预定计量的甘油和催化剂加入烧杯中,以350 r/min的速度均匀搅拌10 min,再均匀加入预定计量的水玻璃,加入完成后再搅拌10 min,避光密封保存于干燥的容器中,为A组分。然后将PAPI、DL-2000D和乙二醇丁醚醋酸酯依次加入烧杯中,以350 r/min的速度均匀搅拌10 min,避光密封保存于干燥的容器中,为B组分。以上操作均在室温23℃的条件下进行,各组分的用量见表1。

表1 A、B组分各成分含量

Table 1 The content of mp of A and B components

组分	成分	质量/g
A	水玻璃	(97.9~98.5)±0.1
	甘油	1.5±0.02
	催化剂	(0~0.6)±0.02
B	PAPI	(80~95)±0.1
	DL-2000D	(5~20)±0.1
	乙二醇丁醚醋酸酯	(10~30)±0.1

2)制备样块。将A、B组分以体积比1:1混合,在700 r/min下搅拌均匀后倒入模具中,约5 min后脱模取出样块。

1.3 安全型聚氨酯加固材料性能测试方法

固化时间指从A、B组分开始混合时起算,至体系由液体状态完全转变为固体状态所需要的时间。最高反应温度和抗压强度的制样及测试方法参考行业标准AQ 1089—2011《煤矿加固煤岩体用高分子材料》。GB/T 2406.2—2009《塑料用氧指数法测定燃烧行为第2部分:室温试验》测定材料的氧指数,氧指数试样尺寸为150 mm×10 mm×4 mm。参照GB/T 2794—2013《胶黏剂黏度的测定单圆筒旋转黏度计法》进行黏度测试。

2 安全型聚氨酯加固材料性能测分析

2.1 催化剂对材料综合性能的影响

使用DBTDL作为A组分中的催化剂,其质量分为0~0.6%,水玻璃质量分数为97.9%~98.5%,保持催化剂和水玻璃总量为每份98.5 g,研究不同DBTDL含量对材料固化时间、最高反应温度、抗压强度和氧指数的影响,结果见表2。使用BDMA作为A组分中的催化剂,其质量分数0~0.6%,水玻璃质量分数为97.9%~98.5%,保持催化剂和水玻璃总量为每份98.5 g,研究不同BDMA含量对材料固化时间、最高反应温度、抗压强度和氧指数的影响,结

果见表3。固定催化剂总质量分数为0.2%，水玻璃质量分数为98.3%，调整BDMA和DBTDL的质量比为2:1、1:1和1:2，结果见表4。

表2 DBTDL对材料综合性能的影响

Table 2 Influence of DBTDL on comprehensive properties of materials

催化剂质量 分数/%	固化时间/ s	最高反应温度/ ℃	抗压强度/ MPa	氧指数/ %
0	1 240	90.3	56.7	34
0.1	512	95.6	52.3	34
0.2	283	98.3	50.1	34
0.3	254	101.4	43.4	34
0.4	130	106.5	37.6	34
0.5	108	109.6	35.6	34
0.6	96	114.6	34.7	34

随着催化剂含量的增加，固化时间逐渐缩短，抗压强度逐渐降低，而最高反应温度不断升高（表2）。表3中呈现出相似的趋势，但使用BDMA时，固化时间较使用DBTDL时长，最高反应温度也略微有所增加，抗压强度也较高。这主要是因为DBTDL主要催化反应过程中NCO基团和OH基团的凝胶反应，而BDMA主要催化反应过程中的NCO基团和H₂O的发泡反应，在催化剂量相同的情况下，DBTDL的固化时间小于BDMA的固化时间。

表3 BDMA对材料综合性能的影响

Table 3 The influence of BDMA on the comprehensive properties of materials

催化剂质量 分数/%	固化时间/ s	最高反应温度/ ℃	抗压强度/ MPa	氧指数/ %
0	1 240	90.3	56.7	34
0.1	524	96.1	53.8	34
0.2	293	99.2	51.3	34
0.3	264	101.9	44.7	34
0.4	140	107.1	39.3	34
0.5	121	110.0	37.1	34
0.6	107	114.9	36.2	34

催化剂使用量较少时，材料固化的过程中发泡反应和凝胶反应实现了较好的平衡，因此抗压强度较高。随着催化剂的增加，使用BDMA催化的材料较使用DBTDL催化的材料具有更高的强度，这主要是因为体系中水玻璃的含量是聚醚多元醇的近10倍（表1），而BDMA主要促进NCO基团和H₂O之间的反应，导致使用BDMA催化的体系中产生了具有更高交联度的结构，使得使用BDMA催化的材料具有更高的抗压强度。除此以外，结合表2和表3可以看出，催化剂的种类和含量对材料氧指数没有明显的影响。

表4 复合催化剂对材料综合性能的影响

Table 4 Influence of composite catalysts on overall performance of materials

w(BDMA) : w(DBTDL)	固化时间/ s	最高反应温度/ ℃	抗压强度/ MPa
2 : 1	167	98.5	54.2
1 : 1	118	98.6	55.8
1 : 2	223	98.3	52.9

复合催化剂对材料综合性能的影响见表4，由表4中知，当催化剂使用量为质量分数0.1%的BDMA和质量分数0.1%的DBTDL时，固化时间最短，并且较使用相同用量单一催化剂时的固化时间更短，较单独使用时催化速度提高了约3倍。以上结果表明，BDMA和DBTDL的复合催化剂具有协同效应，而抗压强度的数据显示固化时间最短时，抗压强度最高，并且高于使用相同用量单一催化剂时材料的抗压强度，这说明使用质量分数0.1%的BDMA和质量分数0.1%的DBTDL组成的复合催化剂使得固化过程中凝胶反应和发泡反应达到了较好的平衡，降低固化时间的同时材料的抗压强度也较高。通过最高反应温度的试验数据可以发现，复合催化剂比例的改变对材料的放热量没有明显改变。由以上结果可以看出，材料的最高反应温度与催化剂的用量有关，而氧指数与催化剂的用量无关，在催化剂的用量固定的情况下，复合催化剂可以使材料的固化时间缩短，增加抗压强度。

2.2 聚醚多元醇用量对材料综合性能的影响

试验中A组分中催化剂含量为质量分数0.1%的BDMA和质量分数0.1%的DBTDL的组合催化剂，水玻璃质量分数为98.3%。固定B组分中PAPI和DL-2000D的总量不变为每份100 g，研究PAPI: DL-2000D配比对材料固化时间、最高反应温度和抗压强度的影响，结果见表5。固定B组分中PAPI和DL-2000D的总量不变为每份100 g，研究PAPI: DL-2000D配比对B组分黏度的影响，结果如图1所示。

表5 PAPI和DL-2000D比例对材料综合性能的影响

Table 5 Influence of ratio of PAPI and DL-2000D on comprehensive properties of materials

w(PAPI) : w(DL-2000D)	固化时间/ s	最高反应温度/ ℃	抗压强度/ MPa
95 : 5	109	103.5	57.1
90 : 10	118	98.6	55.8
85 : 15	125	96.1	46.3
80 : 20	137	94.9	33.6

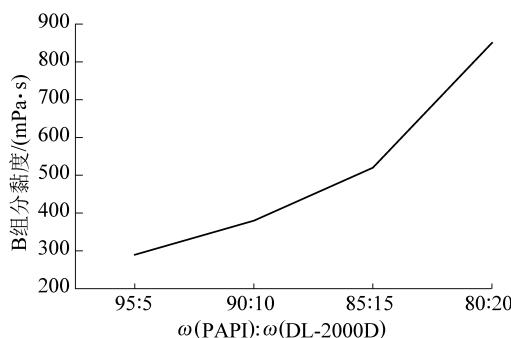


图1 PAPI 和 DL-2000D 不同比例黏度的变化
Fig.1 Viscosity changes of PAPI and DL-2000D in different proportions

PAPI 和 DL-2000D 的比例从 95 : 5 到 80 : 20 变化时, 固化时间逐渐增加, 最高反应温度和抗压强度逐渐降低(表 5)。在 B 组分混合的过程中, 部分 PAPI 和 DL-2000D 会发生预聚反应, 即 NCO 基团和 OH 基团的凝胶反应, 这会导致固化过程中 B 组分的 NCO 基团含量降低, 反应速率降低, 进而使固化时间增加, 最高反应温度降低。由图 1 可知, 随着 PAPI 和 DL-2000D 比例的变化, B 组分体系黏度的变化是非线性的, 这是由于当 DL-2000D 含量增加时, 参与反应的 NCO 基团和 OH 基团较多, 导致体系温度上升, 引起异氰酸酯的二聚反应。由表中数据可以发现, 随着 DL-2000D 的含量增加, 材料的抗压强度逐渐下降, 从 57.1 MPa 降到 33.6 MPa, 这主要是 2 种因素造成的:①更多的 OH 基团在 B 组分混合时与 NCO 基团进行反应, 导致材料固化过程中参与反应的 NCO 基团减少, 最终固化试样的交联度较低;②随着 DL-2000D 含量的增加, 体系的黏度不断增加, 使得 A、B 组分的黏度差不断增加, 最终影响 A、B 组分在混合过程中均匀性, 使得材料的抗压强度降低。

降低 PAPI 和 DL-2000D 的比例虽然可以使材料的最高反应温度降低, 但材料的力学强度有较大的损失, 并且黏度增加较大, 影响注浆材料在施工时的扩散。综合考虑, 选择 $w(\text{PAPI}) : w(\text{DL-2000D})$ 为 15 : 90 到 15 : 85 之间时, 材料的最高反应温度低于 100 ℃且抗压强度大于 40 MPa, 最高反应温度较低且材料强度满足标准要求^[19]。

2.3 溶剂含量对材料综合性能的影响

A 组分中催化剂含量为质量分数 0.1% 的 BDMA 和质量分数 0.1% 的 DBTDL 组成的复合催化剂, 水玻璃质量分数为 98.3%。固定 B 组分中 PAPI 和 DL-2000D 的总量为每份 100 g, $w(\text{PAPI}) : w(\text{DL-2000D})$ 为 90 : 10, 研究溶剂用量从每份 10 g

至 30 g 变化对材料固化时间、B 组分黏度和氧指数的影响, 结果见表 6, 最高反应温度和抗压强度的影响, 结果如图 2 所示。

表 6 乙二醇丁醚醋酸酯用量对材料综合性能的影响

Table 6 Influence of amount of ethylene glycol butyl ether acetate on comprehensive properties of material

溶剂用量/g	固化时间/s	B 组分黏度/(mPa·s)	氧指数/%
10	105	486	39
15	112	430	35
20	118	380	34
25	125	331	33
30	131	282	31

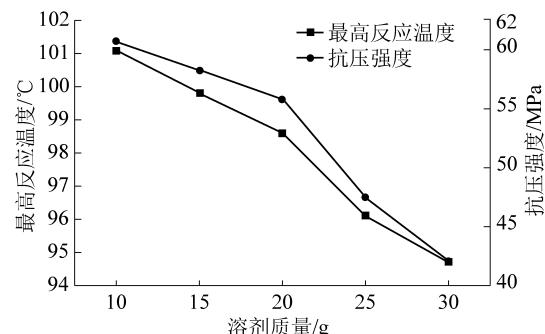


图2 最高反应温度和抗压强度随溶剂用量的变化情况
Fig.2 Changes in maximum reaction temperature and compressive strength with amount of solvent

由表 6 知, 随着溶剂含量的增加, 固化时间逐渐增加, 这是因为溶剂的增加稀释了 B 组分中 NCO 基团的含量, 使得固化过程中参与反应的 NCO 基团变少, 同时溶剂不参与反应, 固化过程中只吸收热量不放热, 最终导致固化时间的增加。由表中数据还可知, 组分黏度和氧指数随着溶剂量的增加而降低, 这是由于溶剂的增加对 B 组分起到稀释作用, 降低体系的黏度, 但其本身具有可燃性, 会使最终的固化产物氧指数降低。如图 2 所示, 最高反应温度和抗压强度随着溶剂量的增加而降低, 其变化规律与固化时间增加的原理相同, 并且两者具有相同的变化趋势, 这是由于最高反应温度即放热量决定了材料固化过程中反应的活性, 而反应活性最终会对材料的力学性能造成影响。

3 结 论

1) 单一催化剂(BDMA 或 DBTDL)用量的增加会导致材料的最高反应温度增大, 抗压强度降低, 当使用质量分数为 0.1% 的 BDMA 和质量分数为 0.1% 的 DBTDL 组成的复合催化剂时, 发泡反应和凝胶反

应达到了较好平衡。而材料的最高反应温度与复合催化剂的用量有关,与复合催化剂中催化剂的比例关联性不强。

2) PAPI : DL-2000D 的降低,会引起异氰酸酯的二聚反应导致 B 组分黏度变大以及 NCO 基团变少,使得材料的抗压强度和最高反应温度都随之下降。PAPI : DL-2000D 在 85 : 15~90 : 10 间时,材料综合性能最佳,此时的最高反应温度均低于 100 ℃,抗压强度高于 40 MPa。

3) 溶剂的增加会稀释 B 组分中 NCO 基团的含量,降低固化时间、最高反应温度、抗压强度和黏度,其中最高反应温度和抗压强度的变化趋势相同。

4) 催化剂对材料阻燃性基本无影响,但溶剂添加量对材料的氧指数影响较大,随溶剂添加量变大,氧指数逐渐降低。

参考文献(References) :

- [1] 汪涛.新型聚氨酯双液注浆材料注浆加固破碎岩层试验研究[D].淮南:安徽理工大学,2018.
- [2] 王道路,王超杰,石明生,等.聚氨酯高聚物注浆材料剪切测试与有限元模拟[J].力学与实践,2020,42(4):463~469.
WANG Daolu, WANG Chaojie, SHI Mingsheng, et al. Shear test and finite element simulation of polyurethane polymer grouting material[J]. Mechanics in Engineering, 2020, 42(4): 463~469.
- [3] 朱锦.水性聚氨酯注浆堵水材料的制备及其性能研究[D].合肥:合肥工业大学,2014.
- [4] 杨绍斌,洪晓东,董伟,等.自限温聚氨酯注浆加固材料的自限温机理及应用性能[J].煤炭学报,2014,39(7):1315~1320.
YANG Shaobin, HONG Xiaodong, DONG Wei, et al. Self-limiting temperature mechanism and application performance of self-limiting temperature polyurethane grouting reinforcement materials [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(7): 1315~1320.
- [5] 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.
LI Yadi, LI Jiajin, CHEN Dingding, et al. Study on the preparation and properties of in-situ nano-silica reinforced hydrophilic polyurethane grouting material[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2016, 38 (S1): 83~86.
- [6] 李雅迪.高性能亲水性聚氨酯注浆材料的制备及其性能研究[D].合肥:合肥工业大学,2016.
- [7] 高翔,魏亚,王复明,等.聚氨酯注浆材料在循环压缩加载下疲劳性能与微观结构演化[J].复合材料学报,2017,34(3):550~556.
GAO Xiang, WEI Ya, WANG Fuming, et al. Fatigue performance and microstructure evolution of polyurethane grouting materials under cyclic compression loading[J]. Journal of Composite Materials, 2017, 34 (3): 550~556.
- [8] 张轩宇.聚氨酯注浆材料的工程特性与软弱砂层加固性能研究[D].太原:太原理工大学,2019.
- [9] 吴怀国.矿用高分子注浆加固材料安全性试验研究[J].煤炭科学技术,2013,41(11):53~55.
WU HuaiGuo. Experimental study on the safety of mine polymer grouting reinforcement materials[J]. Coal Science and Technology, 2013, 41 (11): 53~55.
- [10] 马东东.改性聚氨酯注浆加固材料的制备及其性能研究[D].合肥:合肥工业大学,2015.
- [11] 许明路,何小芳,李杰飞,等.矿用聚氨酯注浆材料的应用研究[J].材料导报,2014,28(17):96~100.
XU Minglu, HE Xiaofang, LI Jiefei, et al. Application research of polyurethane grouting materials for mine [J]. Materials Guide, 2014, 28 (17): 96~100.
- [12] 丁大勇.聚氨酯注浆封孔材料的制备及性能研究[D].阜新:辽宁工程技术大学,2015.
- [13] 邹光俭.聚氨酯加固砂的工程特性及应用研究[D].西安:西安建筑科技大学,2016.
- [14] 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.
DING Yunsheng, LIU Yuting, LIU Zhi, et al. The influence of phosphorus-containing ionic liquid on the properties of coal mine polyurethane grouting material[J]. Journal of Building Materials, 2013, 16 (6): 1039~1043.
- [15] 杨绍斌,董伟,周晓谦,等.矿用聚氨酯注浆材料阻燃及加固性能研究[J].中国安全科学学报,2012,22(8):48~53.
YANG Shaobin, DONG Wei, ZHOU Xiaoqian, et al. Research on flame retardant and reinforcement properties of polyurethane grouting material for mine[J]. Chinese Safety Science Journal, 2012, 22 (8): 48~53.
- [16] 曹光龙.几种小分子改性的聚氨酯注浆材料性能研究[D].淮南:安徽理工大学,2014.
- [17] 夏春情.聚氨酯注浆加固材料蓄热性能的研究[D].阜新:辽宁工程技术大学,2012.
- [18] 杨绍斌,郑扬,陈芳芳.矿业工程用聚氨酯注浆材料的研究进展[J].应用化工,2010,39(1):111~115.
YANG Shaobin, ZHENG Yang, CHEN Fangfang. Research progress of polyurethane grouting materials for mining engineering [J]. Applied Chemical Industry, 2010, 39 (1): 111~115.