

* 1 新型阻燃聚氨酯矿用通风密闭材料实验研究

周大武

(太原理工大学 工程训练中心,太原 030024)

摘要:针对传统通风构筑物施工材料中存在的问题,研究了一种新型阻燃聚氨酯材料的性能及其用于煤矿临时密闭构筑物的可能性。通过 FTIR、TG-DTG 和光学显微镜分析了材料的官能团分布、热稳定性和微观结构。实验制备的材料最大密度为 57.2 g/cm^3 ,压缩强度为 0.29 MPa ; $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下热稳定性良好,之后分阶段热解;添加 13% 的阻燃剂后具备离火自熄(5.1s)的特点,具有构筑煤矿密闭墙的良好应用潜力。

关键词:矿井通风;构筑物;轻质材料;阻燃

中图分类号:TD75

文献标识码:A

Experimental Study on Ventilation and Sealing Materials with New Flame Retardant Polyurethane in Mines

ZHOU Dawu

(Engineering Training Center, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In view of the problems existing in the construction materials of traditional ventilation structures, this paper studies the properties of a new flame retardant polyurethane material and its potential for temporary closed structures in coal mines. The functional group distribution, thermal stability and microstructure of the material were analyzed by FTIR, TG-DTG and optical microscopy. The experimentally prepared material has a maximum density of 57.2 g/cm^3 and a compressive strength of 0.29 MPa ; thermal stability is fine under $200 \text{ }^\circ\text{C}$, then pyrolysis follows in stages; after adding 13% flame retardant, fire can be extinguished (5.1s), so the material has a application potential for constructing a coal mine wall.

Key words: mine ventilation; structure; lightweight material; flame retardant

煤矿井下的通风对保障安全和服务正常作业意义重大,煤矿的高效通风离不开各类通风构筑物的使用^[1-2]。作为煤矿施工过程中常见的通风构筑物,通风密闭墙的使用非常广泛,通过墙体的构筑起到封闭空间和隔断风流的作用^[3-4]。根据所承担的任务及期限的不同,密闭墙可以分为永久密闭和临时密闭,功能则主要涵盖通风、防火、防爆等方面,而其所使用的材料也有较大差异^[5-6]。目前,传统矿井通风构筑物的材料主要采用木材、砖石、混凝土等材

料,但其密封效果有限,且施工过程中工人劳动强度较大,成为制约密闭墙快速高效施工的主要原因^[7]。目前,国内外学者一直开展广泛的研究寻求新型密闭墙施工技术与材料。国外金属矿山中使用简单的阻燃帆布密闭和充气密闭等,取得一定的效果。具备阻燃特性胶结泡沫材料也被陆续作为充填材料,通过现场灌注形成封闭墙体^[8]。这些技术和材料的使用丰富了密闭墙施工的工艺与方法,但并不能完全满足目前复杂条件下煤矿密闭墙施工的要求。因

* 收稿日期:2018-08-26

作者简介:周大武(1966—),辽宁锦州人,大学本科,工程师,从事矿山安全材料研究工作。

此,本文研究了一种新型轻质材料用于煤矿密闭墙施工,为保障矿井安全高效通风提供参考。

1 实验部分

1.1 原料

聚醚多元醇, HSH-330, 江苏省海安石油化工厂, 羟值 mgKOH/g 为 53~59, 水分 ≤ 0.10 ; 甲苯二异氰酸酯, TDI-80, 分析纯, 拜耳; 乙基磷酸二乙酯, 分析纯, 阿拉丁; 辛酸亚锡, 分析纯, 国药集团。聚醚硅氧烷, TEGO Wet 260, 粘度 $90 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。

1.2 测试仪器

用于实验的红外光谱测试仪器为 FTIR-650 傅里叶变换红外光谱仪, FTIR-650 傅里叶变换红外光谱仪, 取 1 g 样品进行测试, 压片制样, 扫描波数 $500 \text{ cm}^{-1} \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$; 热重测试仪型号为日立 STA7000Series 热重-差热同步分析仪, 升温速率为 $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 气体氛围为 $21\% \text{ O}_2$ 和 $79\% \text{ N}_2$, 测试样品重量为 5 mg。显微镜为 MR2000 系列倒置金相显微镜。

1.3 实验过程

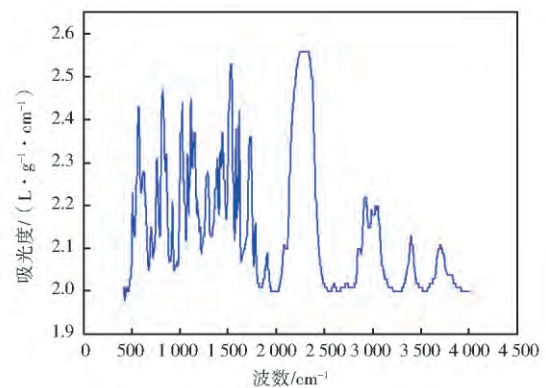
以甲苯二异氰酸酯作为 A 组分; 将聚醚多元醇、聚醚硅氧烷、辛酸亚锡、水、乙基磷酸二乙酯等按一定比例混合均匀(97:2:1:1~6:10~30), 作为 B 组分;。制备时, 将原料至于恒温箱内静置 4h, 维持反应温度为 $26 \text{ }^\circ\text{C}$, 按比例加入 A、B 料于容器中搅拌 30 s, 并置入模具中发泡成型, 得到整块的聚氨酯阻燃泡沫材料, 并利用仪器测试相关表征参数。依据 ASTM D696—2003 和 ASTM D1622 测试相关性能参数。

2 结果与讨论

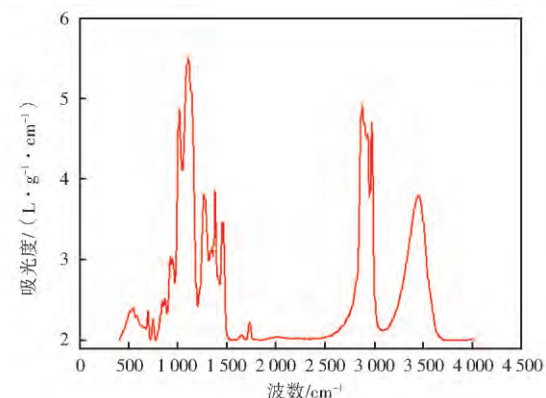
2.1 表面结构

图 1 为材料的红外光谱。参加阻燃聚氨酯材料制备的 A 料的光谱吸收峰主要包含: 3696 cm^{-1} 、 3377 cm^{-1} 、 2925 cm^{-1} 、 2303 cm^{-1} 、 1729 cm^{-1} 、 1548 cm^{-1} 、 1114 cm^{-1} 等处的强吸收峰, 它们代表了 A 料中可能富含 $-\text{NCO}$ 、 $\text{O}=\text{C}$ 等官能团^[9], 此外由于 A 料中含有聚醚硅氧烷、辛酸亚锡、水、乙基磷酸二乙酯等助剂, 在 $590 \text{ cm}^{-1} \sim 803 \text{ cm}^{-1}$ 处的杂原子取代也较显著^[10]。B 料光谱吸收峰主要包括 3442 cm^{-1} 、 2876 cm^{-1} 、 1729 cm^{-1} 、 1467 cm^{-1} 、 1369 cm^{-1} 、 1270 cm^{-1} 、 1106 cm^{-1} 、 1008 cm^{-1} 等

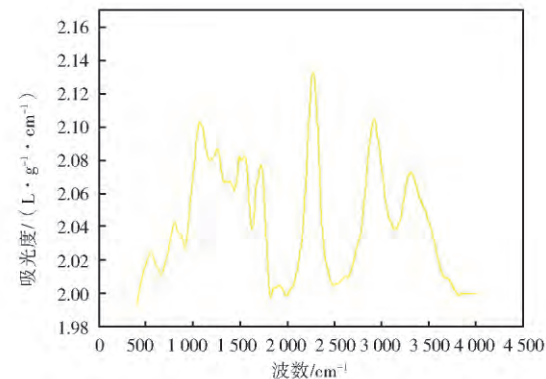
分别代表了聚醚多元醇中的 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 等官能团表明其中 $\text{R}-\text{O}$ 及 $-\text{OH}$ 等含氧官能团结构含量较高。在两种原料均匀反应后, 产生了轻质阻燃聚氨酯材料, 红外光谱中的主要吸收峰包括: 3328 cm^{-1} 、 2909 cm^{-1} 、 2262 cm^{-1} 、 1721 cm^{-1} 、 1524 cm^{-1} 、 1049 cm^{-1} 、 787 cm^{-1} 、 507 cm^{-1} , 说明实验制备的新材料中不仅羟基、酯基、胺基、酰氨基等官能团含量较高, 还含有一定数据量的羰基和杂原子取代。



1-a A 料



1-b B 料



1-c 轻质材料

图 1 材料的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectroscopy of the material

2.2 物理参数

本文中轻质阻燃聚氨酯材料的制备从原理上主要依靠甲苯二异氰酸酯与聚醚多元醇反应所得到。因此,必须考虑不同配方对材料成型后性能的影响。A/B料的使用比率对材料的密度、强度等基本物理参数至关重要。通过调整A料与B料的配比,得出不同情况下材料的基本物理参数,如表1所示。

表1 A/B用量对轻质材料性能的影响
Table 1 Effect of A/B dosage on the performance of lightweight material

A/B	0.8	1.0	1.2	1.4
密度/(g·cm ⁻³)	50.1	51.6	53.3	57.2
压缩强度/MPa	0.14	0.18	0.21	0.29

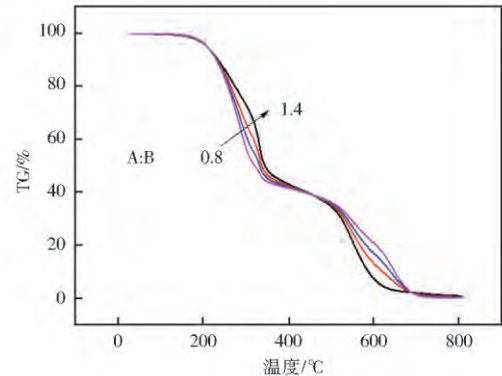
由表1可知,反应中A、B料的使用比例对成型后材料的性能影响显著。A料的使用总体上应大于B料,如果少于B料,很可能导致反应不充分,影响材料的密度及强度。当A/B为0.8时,材料的密度和压缩强度分别为50.1 g/cm³和0.14 MPa,当A/B的值上升时,形成的材料密度迅速增大,当A/B为1.4时,密度和压缩强度已经升为57.2 g/cm³和0.29 MPa,分别比初始值上升了14.1%和107.1%。这一现象表明适量提高甲苯二异氰酸酯在反应中的比例有利于提高有机物反应后形成化学键的稳定性^[11],进而增强生成材料的物理稳定特性,进一步改善矿井通风密闭墙的构筑过程中的坚固性和耐用性。

2.3 热稳定性

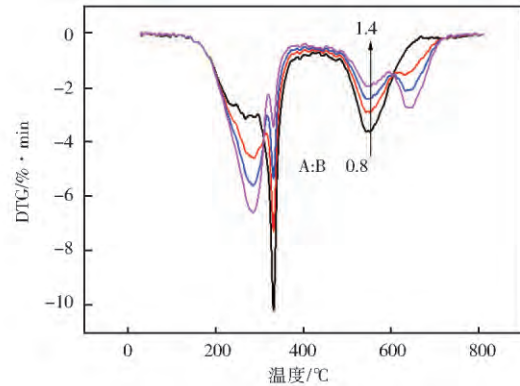
图2可知由A、B料反应生成的轻质材料随着温度的升高,质量不断发生变化,TG曲线呈现阶段递减的趋势,在200℃之前,材料基本稳定,失重率控制在5%以内,随着温度的进一步增加,材料开始迅速失重,到350℃左右,材料已经只有原始重量的45%。前两个阶段可以归纳为稳定阶段和快速失重阶段,之后的一小段温度区间内,材料的质量基本维持稳定,但在500℃~680℃之间,材料继续快速失重,直至700℃左右维持稳定不再变化。相对应的,DTG曲线上的两个主要峰值分别出现在280℃、320℃和550℃左右。

实验结果表明,材料具备良好的热稳定性,适用于煤矿井下温度环境,避免在低温阶段出现分解。值得注意的是,A/B值对材料的热稳定性也存在一

定影响,比值越大,材料的热稳定性也就越强,在快速分解阶段,其始终速率也会越慢,进一步说明为确保材料的优良稳定性,A/B值应大于1.0。



2-a TG



2-b TG

图2 材料的热分析曲线

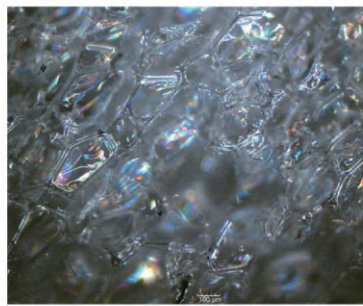
Fig. 2 Thermal analysis curve of the material

2.4 微观结构

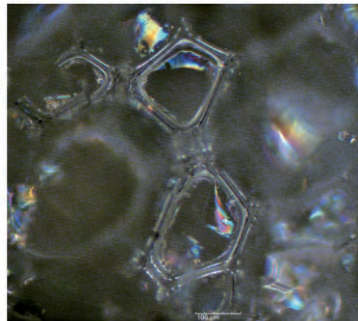
从原理上,轻质材料中充填的气泡由制备过程中甲苯二异氰酸酯与水反应生成的二氧化碳气体膨发,由图3可知,用水量的多少对所制备材料的微观结构影响巨大,反应用水量控制在0.5%时,材料的气泡更为均匀和致密,气泡壁较为完整,相互之间为互相独立而交联的紧密结构,在宏观上导致材料的密度更高,稳定性更强。相反,过量添加水分,当水分含量达到3.0%时,泡沫形成不均匀,质量较差,从而影响材料的宏观性能。

2.5 阻燃性能

聚氨酯材料本身不具备阻燃特性,为防治矿井下可能出现的火灾风险,应在制备的过程中添加一定量的阻燃材料,如表2所示,通过添加不同比例的乙基磷酸二乙酯(DEEP),可以使材料具备一定的阻燃性能。



3-a 0.5%



3-b 3.0%

图 3 不同用水量形成泡沫微观结构
Fig. 3 Foam microstructure formed
by different water consumption

表 2 材料的阻燃性能

Table 2 Flame retardant performance of the material

DEEP 质量比/%	5	7	9	11	13
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	50.4	51.2	52.6	54.7	56.9
压缩强度/MPa	0.28	0.25	0.23	0.19	0.18
离火自熄/s	-	-	9.6	8.3	5.1

由表 2 可知,添加阻燃剂 $<7\%$ 时,材料不具备离火自熄功能,当阻燃剂比例占到 9% 时,点燃经过 9.6 s 后会自动熄灭。当乙基磷酸二乙酯用量达到 13%

时,这一数值为 5.1 s 。而且随着材料中阻燃剂的添加比例越高,聚氨酯材料的密度也就越大,当 DEEP 的添加量为 5% 时,聚氨酯材料的密度仅仅为 50.4 g/cm^3 ,但在阻燃剂用量增加到 13% 时,密度高达 56.9 g/cm^3 。这表明阻燃剂的添加不仅可以使材料具备阻燃特性,而且还会增加材料的密度。但阻燃剂的添加并非越多越好,一方面受成本的制约,另一方面过量阻燃剂的添加会导致材料压缩强度的降低,强度过低在材料在构筑密闭墙时不具备相应的抗压能力。

3 结论

通过制备轻质阻燃的通风构筑物材料,研究其主要微观结构与性能。得出的主要结论如下:

1) 添加助剂制备的轻质阻燃聚氨酯材料性能稳定,具有密度低,柔性抗压等特点,适合用于煤矿井下临时通风构筑物的构筑。

2) 材料制备的反应中,A 料与 B 料应维持一定的比例,在 $1.0\sim 1.2$ 之间为宜,此外添加水分的多少也会影响材料的物理表征。

3) 材料的热稳定性良好, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下稳定性强, $200\text{ }^\circ\text{C}\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$,在不同温度下呈现分阶段快速分解的特点。

4) 为预防火灾,乙基磷酸二乙酯作为阻燃剂的添加是必不可少的, 13% 的添加可以保证材料具有离火自熄(5.1 s)的特点。

参考文献:

- [1] 熊祖强,李东华,张建锋.新型通风密闭墙构筑材料及应用[J].煤矿安全,2016,47(3):128-130,135.
XIONG Zuqiang,LI Donghua,ZHANG Jianfeng. New Type Ventilation Air stopping Building Materials and Its Application [J]. Safety in Coal Mines,2016,47(3):128-130,135.
- [2] 张庆华.我国煤矿通风技术与装备发展现状及展望[J].煤炭科学技术,2016,44(6):146-151.
ZHANG Qinghua. Development and Prospect of Mine Ventilation Technology and Equipment[J]. Coal Science and Technology,2016,44(6):146-151.
- [3] 王海宁,彭斌,彭家兰,等.大型复杂矿井通风系统的共性问题分析与优化实践[J].安全与环境学报,2014,14(3):24-27.
WANG Haining,PENG Bin,PENG Jialan,et al. Analysis of Commonly Existing Ventilation Problems and the Optimal Approach to Deal with Them in Large-size Mines[J]. Journal of Safety and Environment,2014,14(3):24-27.
- [4] 张京兆,范京道.通风构筑物的重要度分析[J].矿业安全与环保,2009,36(3):75-77,83.
- [5] 高娜,金龙哲,尤飞.矿井避难硐室防火防爆密闭系统研究与试验[J].煤炭学报,2012,37(1):132-136.
GAO Na,JIN Longzhe,YOU Fei,et al. Research and Experiment on Fireproof Anti-explosion Air Tightness System of Refuge Haven in Underground Mine[J]. Journal of China Coal Society,2012,37(1):132-136.
- [6] 刘华锋,王正辉.新材料注浆加固封堵永久密闭墙技术的应用[J].矿业安全与环保,2013,40(4):87-90.

- LIU Huafeng, WANG Zhenghui. Technology of Applying New Material Grouting to Reinforce and Block Permanent Closed Wall[J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2013, 40(4): 87-90.
- [7] 滕博, 姜福兴, 莫自宁, 等. 煤矿防爆密闭墙技术标准探讨[J]. 煤炭科学技术, 2007(2): 97-100.
TENG Bo, JIANG Fuxing, MO Zining, *et al.* Discussion on Technical Standard of Mine Flame Proof Seal Dam[J]. Coal Science and Technology, 2007(2): 97-100.
- [8] 姜福兴, 莫自宁. 煤矿新型化学材料密闭墙快速构筑技术[J]. 煤炭科学技术, 2006(6): 7-9.
JIANG Fuxing, MO Zining. Rapid Construction Technology of Air Stopping with Mine New Chemical Material[J]. Coal Science and Technology, 2006(6): 7-9.
- [9] 丁海阳, 王基夫, 王春鹏, 等. 阻燃型聚氨酯泡沫的制备及性能研究[J]. 热固性树脂, 2017, 32(1): 39-43.
DING Haiyang, WANG Jifu, WANG Chunpeng, *et al.* Preparation and Properties of Flame Retardant Polyurethane Foams [J]. Thermosetting Resin, 2017, 32(1): 39-43.
- [10] 倪敏轩, 汤晓斌, 张云, 等. 可快速固化、阻燃聚氨酯复合屏蔽材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(8): 1-6.
NI Minxuan, TANG Xiaobin, ZHANG Yun, *et al.* Preparation and Performance of Fast-curing, Flame-retardant Shielding Composites Based on Polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(8): 1-6.
- [11] 宋艳, 许亮, 李锦春, 等. 新型磷氮型阻燃剂的制备及其阻燃聚氨酯泡沫塑料[J]. 复合材料学报, 2016, 33(11): 2461-2467.
SONG Yan, XU Liang, LI Jinchun, *et al.* Synthesis of Novel Flame Retardant Containing Phosphorus and Nitrogen and Its Application in Retardant Polyurethane Foam Plastic[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(11): 2461-2467.

(编辑: 刘新光)

(上接第 67 页)

参考文献:

- [1] 王华民. 中国煤矿安全生产存在的问题及应对措施[J]. 能源与节能, 2016(11): 43-44.
- [2] 魏毅. 当前煤矿企业节能减排与生态文明建设的问题和对策[C]// 2014 煤炭工业节能减排与生态文明建设论坛论文集. 2014.
- [3] 翁涛. 中国煤矿安全现状分析及应对策略讨论[J]. 能源与节能, 2016(5): 50-51.
- [4] 于学武. 煤矿生产节能相关问题的研究[J]. 内蒙古煤炭经济, 2018(1): 73-75.
- [5] 王龙康, 李祥春, 李安金, 等. 我国煤矿安全生产现状分析及改善措施[J]. 中国煤炭, 2016, 42(9): 96-100.
WANG Longkang, LI Xiangchun, LI Anjin, *et al.* A Analysis and Improvement Measures on Current Situation of Coal Mine Safety Production in China[J]. China Coal, 2016, 42(9): 96-100.
- [6] 樊东坡, 程伟. 现阶段煤矿安全生产标准化达标创建中存在的问题与对策[J]. 内蒙古煤炭经济, 2017(5): 78-79.
- [7] 王帝元. 煤矿安全生产监管、监察执法常见问题与探析研究[J]. 内蒙古煤炭经济, 2015(10): 116-117.
- [8] 金永飞, 靳运章. 我国煤矿安全生产存在的若干问题及应对措施[J]. 煤矿安全, 2015, 46(4): 234-236, 240.
JIN Yongfei, JIN Yunzhang. Problems of Coal Mine Safety Production in China and Theirs Countermeasures[J]. Safety in Coal Mines, 2015, 46(4): 234-236, 240.
- [9] 刘欣欣. 关于煤矿安全生产面临的问题及对策的有效思考[J]. 中国科技投资, 2017(8): 175.
- [10] 李文平. 中小型煤矿安全生产监督管理现状及建议分析[J]. 能源与节能, 2016(1): 42-43.
LI Wenping. Analysis of Supervision and Administration Situation and Advice of Safety Production in Small and Medium Coal Mines[J]. Energy and Conservation, 2016(1): 42-43.

(编辑: 刘新光)