

国家自然科学基金 (No. 51304027)

国家自然科学基金煤炭联合基金重点项目 (No.51134020, No.U1261205)

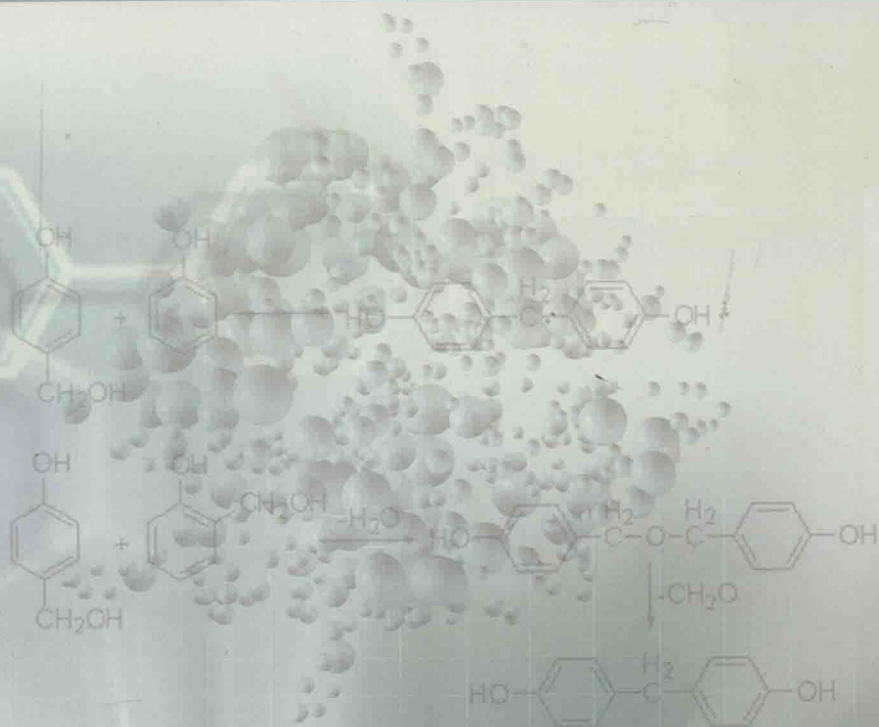
山东科技发展计划项目 (2014GSF120012)

山东省自然科学基金 (No.ZR2011EL036)

第56批中国博士后科学基金面上一等资助 (2014M560567)

矿用充填堵漏风 新型复合泡沫的研制

胡相明 著



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

国家自然科学基金(No. 51304027)

国家自然科学基金煤炭联合基金重点项目(No. 51134020, No. U1261205)

山东科技发展计划项目(2014GSF120012)

山东省自然科学基金(No. ZR2011EL036)

第 56 批中国博士后科学基金面上一等资助(2014M560567)

矿用充填堵漏风新型复合泡沫的研制

胡相明 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书项目针对现有矿用有机固化泡沫的不足,研制了一种充填堵漏风新型复合泡沫,该泡沫融合了聚氨酯泡沫、酚醛泡沫和脲醛泡沫的密闭性好、抗压强度高、难燃、成本低等优点,克服了它们的不足。首先合成了低成本的酚-脲-醛发泡树脂,优化了酚-脲-醛树脂的催化体系,并初步制备酚-脲-醛泡沫;然后,通过外加增韧剂和增强剂对酚-脲-醛泡沫进行改性,提高复合泡沫的综合性能;最后,对比分析复合泡沫、聚氨酯泡沫、酚醛泡沫和脲醛泡沫间的性能差异,阐明复合泡沫的性能优势,并通过现场应用验证复合泡沫的堵漏风特性。煤矿井下的工程实践表明,复合泡沫具有充填密闭效果好、施工简单、安全可靠、成本低等特点,具有广泛的应用前景。

图书在版编目(CIP)数据

矿用充填堵漏风新型复合泡沫的研制 / 胡相明著.

徐州:中国矿业大学出版社,2014.9

ISBN 978-7-5646-2503-0

I. ①矿… II. ①胡… III. ①矿井—充填材料—泡沫塑料—研究 IV. ①TD75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第233907号

书 名 矿用充填堵漏风新型复合泡沫的研制

著 者 胡相明

责任编辑 李 敬 夏 然

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×960 1/16 印张 9 字数 172 千字

版次印次 2014 年 9 月第 1 版 2014 年 9 月第 1 次印刷

定 价 26.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

煤炭自燃是影响矿井安全开采的主要灾害之一,控制漏风是防治煤炭自燃的关键手段。有机固化泡沫依靠其施工速度快、密封效果好等特点在国内外广泛应用于煤矿充填堵漏风。然而,现有的有机固化泡沫都存在不同程度的缺陷,如聚氨酯泡沫成本高、易燃且燃烧释放出有毒烟气,酚醛泡沫脆性大、成本较高,脲醛泡沫的抗压强度低等。本书针对现有矿用有机固化泡沫的不足,研制了一种充填堵漏风新型复合泡沫,该泡沫具有密闭性好、抗压强度高、难燃、成本低等优点。

本书以苯酚、脲素和多聚甲醛为聚合单体通过一步法创新性地合成了酚-脲-醛树脂。采用正交试验分析了脲素用量、催化剂用量、反应温度、反应时间对树脂发泡性能的影响规律,得出了酚-脲-醛树脂合成的最佳条件。通过红外光谱和核磁共振碳谱分析了酚-脲-醛树脂的化学结构,揭示了酚-脲-醛共聚树脂的合成机理。

为优化酚-脲-醛树脂的催化体系,本书研究了不同固化剂、表面活性剂、发泡剂等对泡沫固化行为、力学性能和微观结构的影响规律,找出了最优的固化剂、表面活性剂、发泡剂配比及用量,揭示了固化剂和表面活性剂对泡沫的作用机理,探讨了酚-脲-醛树脂的成泡和固化机制。

针对酚-脲-醛泡沫韧性差的问题,通过添加聚乙二醇(PEG)对酚-脲-醛泡沫进行改性,研究了不同相对分子质量的 PEG 对酚-脲-醛泡沫的基本性能、力学特性、燃烧性能的影响规律,揭示了 PEG 的增韧机理,找到了 PEG 的最优添加量。PEG 中的—OH 与树脂中的—OH 能够形成部分氢键,在树脂中导入长的柔性醚链,从而提高了泡沫的韧性和冲击强度,降低了粉化率。

为了提高泡沫的阻燃性和承压强度,通过玻璃纤维与纳米黏土对酚-脲-醛泡沫进行改性,制备了玻璃纤维-纳米黏土复合泡沫,研究了玻璃纤维和纳米黏土对泡沫的力学特性、密封性能、热稳定性和阻燃性的影响规律,探讨了玻璃纤维与纳米黏土对酚-脲-醛泡沫的阻燃、增强机理。玻璃纤维与纳米黏土表现出良好的协同作用,能显著提高泡沫的压缩强度、热稳定性和阻燃性,降低泡沫的粉化率和收缩率,并改善复合泡沫的泡孔结构,提高泡沫的密封性能。

为了验证实验室制备复合泡沫的性能,本书对比分析了酚醛泡沫、聚氨酯泡

沫、脲醛泡沫与复合泡沫的综合性能。实验表明:四种泡沫中复合泡沫具有最低的发泡温度和收缩率,最高的抗压强度、阻燃性和热稳定性,但是,其发泡倍数和粉化率略低于聚氨酯泡沫。煤矿井下的工程实践表明,复合泡沫具有充填密闭效果好、施工简单、安全可靠、成本低等特点,极具广泛的应用前景。

胡相明

2014年8月

变量注释表

变 量	注 释
k	正交试验各水平试验结果的平均值
R	极差
$^{13}\text{C NMR}$	核磁共振碳谱
δ	核磁共振 ^{13}C 的位移
Ph	苯酚
D	有机强酸
E	有机磺酸
F	无机强酸
M	戊烷
N	氢氟烃
t_1	乳化时间
t_2	发泡时间
t_3	固化时间
T	发泡温度
SEM	扫描电镜
PVA	聚乙烯醇
PEG	聚乙二醇
PEG600	相对分子质量 570 ~ 630 的聚乙二醇
PEG1000	相对分子质量 900~1 100 的聚乙二醇
PEG2000	相对分子质量 1 400~2 200 的聚乙二醇
PEG4000	相对分子质量 3 600~4 400 的聚乙二醇
TG	质量变化曲线

续表

变 量	注 释
DTG	质量变化倒数曲线
$T_{\max}$	泡沫最大失重温度
$T_{-5\%}$	泡沫初始分解温度
$T_{-30\%}$	泡沫失重 30% 对应的温度
HRR	泡沫的热释放速率
PHRR	泡沫的热释放速率峰值
REF	对照泡沫
THR	热释放总量
TSR	烟总释放量
THR/TML	单位质量热释放量
TSR/TML	单位质量烟释放量
G	玻璃纤维
N	纳米黏土

目 录

1 绪论	1
1.1 研究目的及意义	1
1.2 国内外矿用堵漏风材料的研究现状	1
1.3 研究目标及内容	6
1.4 技术路线	7
2 酚-脲-醛发泡树脂的合成实验	8
2.1 实验材料与方法	9
2.2 酚-脲-醛树脂的影响因素	13
2.3 酚-脲-醛树脂的化学结构分析	25
2.4 酚-脲-醛树脂的合成机理	29
2.5 酚-脲-醛树脂的发泡效果	31
2.6 本章小结	31
3 酚-脲-醛树脂催化体系的优化实验	33
3.1 实验材料与方法	34
3.2 固化剂对泡沫特性的影响规律	39
3.3 表面活性剂对泡沫特性的影响规律	48
3.4 发泡剂对泡沫特性的影响规律	58
3.5 本章小结	64
4 酚-脲-醛泡沫的增韧实验	66
4.1 增韧泡沫的制备与性能测试	66
4.2 增韧泡沫的发泡行为及基本性能	68
4.3 增韧泡沫的力学性能与微观结构	71
4.4 增韧泡沫的热稳定性与燃烧性能	74
4.5 本章小结	81

5 玻璃纤维-纳米黏土复合泡沫的阻燃增强实验	82
5.1 玻璃纤维-纳米黏土复合泡沫的制备与性能测试	83
5.2 玻璃纤维-纳米黏土复合泡沫的发泡行为和基本性能	85
5.3 玻璃纤维-纳米黏土复合泡沫的力学特性和微观结构	88
5.4 玻璃纤维-纳米黏土复合泡沫的阻燃与热稳定性	94
5.5 本章小结	100
6 复合泡沫与常用充填堵漏泡沫的对比实验及应用研究	102
6.1 常见有机固化泡沫的筛选与性能测试	102
6.2 几种常用充填堵漏泡沫的性能对比	103
6.3 新型复合泡沫在煤矿井下的工程应用	112
6.4 本章小结	117
7 结论	118
7.1 主要结论	118
7.2 主要创新点	119
7.3 研究展望	120
参考文献	121

1 绪 论

1.1 研究目的及意义

煤炭自燃是威胁我国煤矿安全生产的重大隐患之一。煤炭自燃引发的火灾不但造成大量的人员伤亡和严重的经济损失,还会引起大面积的环境污染、植被破坏、土壤沙漠化等问题^[1-5]。漏风是造成煤炭自燃的重要原因之一,充填堵漏是防治煤层自燃的关键技术^[6-13]。因此,研发经济实用、工艺简单、绿色环保的充填封堵材料,对于提高煤炭防灭火水平、保证煤炭安全生产具有重要意义。

1.2 国内外矿用堵漏风材料的研究现状

矿用充填堵漏材料主要分为无机材料和有机材料两大类,见表 1-1。

表 1-1 矿用充填堵漏材料的优缺点

类型	材料名称	主要优点	存在问题
无机材料	粉煤灰	粉煤灰变废为宝,成本低廉	施工较复杂
	石灰-石膏-纤维复合材料	充填效果好,具有较好的抗压缩特性	费工,堵漏风不太理想
	硅酸凝胶	成本低,有降温、防火功能	放出有毒有害气体
	复合胶体	胶凝时间可控,具有固水、吸热降温功能;充填堵漏效果好	流动性差,输送困难
	胶体泥浆	降温堵漏效果好,防灭火效果显著	流动性差,不能长距离输送
	发泡水泥	重量轻、成本低;较好的流动性	井下施工设备复杂,用时较多;密封效果较差
	固化粉煤灰	成本低,可堆积,固化时间可调	承压强度低,封堵效果差

续表 1-1

类型	材料名称	主要优点	存在问题
有机材料	高分子胶体	密封性好,有降温、灭火功能	失水漏风,承压能力弱
	马丽散泡沫	密封性好,抗压性强,黏结性强	阻燃性能低,高温分解释放出有害气体,仅用于局部构筑快速密闭,成本高
	罗克休泡沫	阻燃性好,高温稳定,尺寸稳定性好,不收缩,抗静电	成本高,固化时间不可调,应用范围受限制
	艾格劳尼泡沫	膨胀率高,材质轻,不传热,封堵速度快,易于操作,成本低	抗压强度低,不抗冲击;聚合材料有一定的气味

1.2.1 无机堵漏风材料

1.2.1.1 传统充填材料

20 世纪 70 年代,日本、波兰、美国等将火力发电厂的粉煤灰作为密闭墙的充填材料和防止采空区周壁漏风的充填隔离带材料^[14]。德国将石灰、石膏与高分子纤维混合制成的轻质充填材料或砌块进行堵漏风,取得了很好的效果^[15-17]。20 世纪,我国普遍采用粉煤灰、矸石、黄土、砖石、砂子、水泥、石膏等廉价的材料进行矿井充填堵漏^[18-19]。这些传统的充填方法具有取材便利、材料成本较低、可以在地面混浆制浆等优点;缺点是充填后不能堆积接顶,只能在钻孔处充填形成一个山状沙堆,充填难度大,并且石膏浆液脱水后体收缩造成充填封堵不严,在充填体周边易形成漏风通道。传统泥浆密闭充填技术由于其流动性、黏结性和保水性较差,容易沉淀和沁水,闭实体易产生开裂,密闭的要求性能指标如透气性、抗压强度、抗冲击强度比较差,虽然成本低廉,但煤矿密闭应用较少。

1.2.1.2 无机凝胶材料

近十几年来,凝胶成为煤矿普遍采用的防火堵漏风材料^[20-27]。由于凝胶具有类似于固体流动困难的特点,因此具有封堵漏风和隔绝氧气的作用。水玻璃-铵盐凝胶具有成本低、封堵效果好的优点^[20]。但是,该凝胶在使用过程中会释放出有毒气体,对井下环境造成污染。为了减少凝胶的环境污染和提高密封效果,邓军等人又先后提出了无氨凝胶、复合胶体、膨胀胶体、粉煤灰胶体和胶体泥浆等材料^[22-27]。无氨凝胶选用无氨促凝剂作为铵盐的替代品,无毒无害。膨胀凝胶以水玻璃为基料,加入膨润土等添加剂,增加了胶体的热稳定性、可塑性、吸湿性,且具有二次成型的特点。复合胶体是由基料、促凝剂、增强剂和溶剂按一

定比例混合后,经一定时间形成的复合凝胶^[21]。粉煤灰凝胶材料由水玻璃粉煤灰浆和高分子促凝剂组成,粉煤灰同水混合成粉煤灰浆,再按比例加入一定量的水玻璃溶液后,配制成水玻璃粉煤灰浆液作为凝胶基料,其中的粉煤灰作为骨料,再通过高分子促凝剂起到促凝作用。粉煤灰凝胶充填工艺以矿井注浆系统为依托,以水玻璃溶液为载体,以粉煤灰为胶体骨料,以高分子促凝剂制成粉煤灰凝胶,对井下巷道冒落空洞、密闭墙体等进行充填,达到堵漏风、充填防火的目的^[25]。胶体泥浆是将高分子吸水材料与泥浆混合制备的胶体材料,该材料具有良好的吸热性、密封性和保水性^[20]。凝胶类材料在未脱水时附着在煤体表面对抑制煤炭氧化放热、防止煤炭自燃具有极好作用,现场使用较普遍,有的直接喷洒在煤体表面,有的压注在漏风缝隙中期望实现密闭。但凝胶的这种阻化、密闭作用是有时限的,当胶体中含有的水分挥发、胶体收缩后煤炭又会暴露在空气中,就会重新具有自燃危险,不能实现永久密闭切断漏风。

1.2.1.3 高水速凝材料

使用高水速凝材料进行密闭充填是一种新型密闭工艺。高水速凝材料是指能在高水灰比条件下快速凝结并全部固化成为有一定强度的固结体的特种水泥混合物,具有用水量大、固结料用量少的特点。它一般由两部分混合组成,一种是主料,由硫铝酸盐水泥熟料、超缓凝剂和适量悬浮剂混合而成,另一种是配料,由石膏、石灰、悬浮剂、速凝早强剂等多种配料混合而成^[28]。利用高水速凝材料混合后形成的钙矾石具有较强固水能力的特点,实现胶结充填密闭。该工艺 20 世纪 60 年代在英国率先研制成功,起初用于煤矿的巷旁充填支护。高水速凝材料一般 1 h 内实现初凝(初凝时间一般为 5~30 min),2 h 内不用脱水便可凝结成固态充填体,8 h 即可达到最终强度。在不掺骨料净浆充填时,井下充填 1 m³ 空间体积材料用量范围为 297~390 kg。高水速凝充填密闭同时也存在许多不足之处,如充填料输送、混合工艺复杂;材料不膨胀,用量大,工程搬运等劳动强度大;高水材料对配比要求严格,否则会造成不凝固的现象;在干燥条件下充填体易失水粉化;高水材料生产厂家较少,材料来源困难等,在国内的充填密闭使用还处于起步阶段。

1.2.1.4 泡沫水泥

泡沫水泥是近几年研发的新型充填堵漏材料。泡沫水泥是以水泥、石灰、粉煤灰、陶粒、碎石屑、膨胀聚苯乙烯、膨胀珍珠岩等为骨料,在此基础上掺加一些促凝剂、发泡剂等添加剂,制备的无机发泡材料^[28-29]。泡沫水泥具有较好的流动性,成本较低,固化后抗压强度高,但在受压条件下充填固化后容易产生压裂,产生漏风现象,且充填设备复杂、体积大,不利于井下移动和快速施工。泡沫水泥料在自然不受潮条件下保质期为 3 个月,井下存放不得超过 5 天,不易存储。

1.2.2 有机堵漏风材料

有机固化泡沫由树脂、发泡剂、固化剂等按照一定的比例混合构成,经搅拌快速膨胀并固化,具有优异的堵漏效果^[30-32]。世界各国一般根据本国的化工原料市场的情况,选择并发展相应的有机固化泡沫的类型,所采用的施工设备也各有特点(见表 1-2)。苏联采用碳酰胺泡沫密封采空区,获得了良好的经济效益。与其他密闭方式相比较,碳酰胺泡沫密封采空区表现出明显的优越性,采用该固化泡沫,采空区漏风量可减少 $2/3 \sim 9/10$,劳动量减少一半,每个采煤工作面全年可节约 2 000 卢布左右^[33]。德国采用聚氨酯泡沫作为巷边顶帮间隙中的充填材料,使得巷道密封性大大提高,漏风量明显下降,施工进度大幅度提高^[34]。英国采用脲醛泡沫封闭采空区,也收到了明显的效果^[35]。法国采用酚醛泡沫对采空区进行充填密闭,该泡沫表现出了优越的阻燃性和抗压缩性^[36]。

表 1-2 国外用于煤矿的有机固化泡沫材料

国家	年 代	泡沫类型	备 注
美国	20 世纪 70 年代	氨基钾酸酯泡沫	用于封堵
苏联	20 世纪 70 年代	碳酰胺泡沫	密闭采空区
法国	20 世纪 80 年代	脲醛泡沫	用于防灭火
法国	20 世纪 90 年代	酚醛泡沫	用于防灭火
英国	20 世纪 90 年代	脲醛泡沫	封闭采空区
德国	20 世纪 70 年代	聚氨酯泡沫	密封加固
德国	1993	聚氨酯泡沫	修补岩层断裂,堵漏
俄罗斯	1998	聚氨酯泡沫	露天煤矿的防火

近十年来,随着国外高分子泡沫生产技术的引进,以及我国泡沫材料的研发,有机固化泡沫堵漏技术在我国得到广泛应用。目前,有机固化泡沫堵漏风的主要产品有罗克休、马丽散、艾格劳尼等,主要应用范围包括各种废巷、老硐室、溜煤眼、空穴的充填以及漏风通道和采空区的封堵等。

虽然国内外有机固化泡沫的产品众多,但是按化学成分主要分为三种类型:聚氨酯泡沫、酚醛泡沫和脲醛泡沫。

1.2.2.1 聚氨酯泡沫

聚氨酯泡沫是异氰酸酯和聚醚多元醇在交联剂、发泡剂、表面活性剂等化合物的作用下,经过聚合反应形成的高分子泡沫材料。该材料具有极佳的弹性和压缩强度以及优良的绝热性、黏合性等^[36]。目前,聚氨酯泡沫被广泛应用于煤

岩加固、瓦斯封孔以及充填堵漏风等方面,兖州浩珂伟博矿业公司生产的马丽散泡沫、北京瑞琪米诺桦合成材料有限公司生产的米诺桦泡沫就属于此类材料。

(1) 聚氨酯泡沫的优点包括:其良好的柔韧性能承受地层运动,防震抗压,固化后不开裂、不脱落;泡沫尺寸稳定性好,填充后无缝隙;具有极好的黏合力,与地层可形成很强的黏合力;泡沫的细胞都是闭孔结构,密封效果好。

(2) 聚氨酯泡沫的主要缺点有:聚氨酯为易燃物,遇火会燃烧;燃烧产生大量有毒烟雾;发泡反应剧烈,放热较多,发泡温度较高;生产成本低。

1.2.2.2 酚醛泡沫

酚醛泡沫是由酚醛树脂在发泡剂、固化剂、表面活性剂及其他助剂的作用下,经过聚合反应制备的闭孔硬质泡沫^[37]。目前,煤矿井下广泛应用的罗克休泡沫就属于此类材料,主要用于构筑防火密闭墙,充填高冒区及瓦斯钻场废弃空间。

(1) 酚醛泡沫的优点表现在:本身难燃、低烟、抗高温歧变;具有均匀的闭孔结构,导热系数低,绝热性能好;耐候性强,尺寸稳定性好,可在 140~160 ℃ 下长期使用。

(2) 酚醛泡沫的主要缺点:泡沫脆性大、易碎、掉粉;黏结力与聚氨酯泡沫相比较弱;成本较高;生产过程中产生大量难降解的致癌废水。

1.2.2.3 脲醛泡沫

脲醛泡沫是在脲醛树脂中加入表面活性剂、硬化剂和发泡剂等助剂,通过机械搅拌或化学发泡制备的高分子泡沫^[33,38]。目前浩珂伟博矿业公司生产的艾格劳尼泡沫就属此类,主要用于工作面架后充填及上、下隅角封堵瓦斯等。

(1) 脲醛泡沫的优势表现在:质量轻,膨胀倍数高,不传热;生产成本低,为酚醛泡沫成本的一半;本身不燃,安全系数高;对防止瓦斯等气体积聚、封堵裂隙防治漏风效果明显;反应放热温度低。

(2) 脲醛泡沫的缺点为:泡沫的强度低,承压能力弱;反应过程中放出刺激性气体,污染工作环境。

尽管有机固化泡沫存在一定的缺陷,但是有机固化泡沫相比无机材料具有突出的施工速度快、硬化时间短、黏结强度高、气密性好、整体抗压能力强、不易开裂、能承受岩层变化引起的压力扰动等特点,尤其在井下特殊情况下(如巷道断面小、无法通车、无法运输喷浆和注胶材料以及所需的设备及需要快速充填密封处理时),使用有机固化泡沫更凸显优势。如果能够将聚氨酯泡沫、酚醛泡沫和脲醛泡沫的优势结合在一起,克服它们的不足,研发一种新型的矿用充填堵漏复合泡沫材料,对防治煤炭自燃将具有重要的意义。

1.3 研究目标及内容

1.3.1 研究目标

针对目前有机固化泡沫充填堵漏材料的不足,研制一种新型的矿用堵漏复合固化泡沫,并揭示其密封抗压机理。该材料将能克服聚氨酯泡沫的易燃、有毒、成本高,酚醛泡沫的脆性大、易掉渣,以及脲醛泡沫的抗压强度低等问题,具有良好的应用前景和广阔的市场空间。新型复合泡沫将具有以下特点:

- (1) 井下使用过程中,无有害气体的释放,绿色环保;
- (2) 发泡倍数高,生产成本低;
- (3) 具有优越的阻燃性和热稳定性;
- (4) 充填过程中发泡速度可调,适合长距离输送;
- (5) 具有较高的弹性和压缩强度,黏结力强;
- (6) 泡孔为闭孔结构,堵漏风效果好。

1.3.2 研究内容

- (1) “酚-脲-醛”发泡树脂的基本性能研究。

以苯酚、脲素和多聚甲醛为原料,通过控制反应时间、温度等条件合成酚-脲-醛发泡树脂,分析反应温度、时间、物料配比、催化剂用量等因素对发泡树脂的黏度、固含量、羟甲基指数、有害单体含量等参数的影响,确定合成“酚-脲-醛”发泡树脂的最佳配方和工艺。

- (2) “酚-脲-醛”发泡树脂催化体系的优化。

根据酚-脲-醛树脂的特点,研究不同固化剂、表面活性剂和发泡剂对泡沫的发泡倍数、压缩强度、氧指数和尺寸稳定性等性能的影响,找出最优的催化剂组合和用量,探讨树脂发泡机理,确定最佳的“酚-脲-醛”树脂催化体系。

- (3) “酚-脲-醛”泡沫的增韧实验。

研究增韧剂的类型和用量对“酚-脲-醛”泡沫材料的韧性、冲击强度、抗压强度、阻燃性以及热稳定性的影响,从微观物理结构和化学结构探讨增韧剂对“酚-脲-醛”泡沫的增韧机理,确定增韧剂的最佳类型和用量。

- (4) 玻璃纤维、纳米黏土对复合泡沫的阻燃增强实验。

研究玻璃纤维、纳米黏土等增强剂对复合泡沫材料的抗压强度、尺寸稳定性、阻燃性和热稳定性等的影响,从微观结构和化学结构阐述复合泡沫的增强机理,找出最佳的增强剂组合及用量。

(5) 复合泡沫与常见矿用有机固化泡沫的性能对比及应用。

将复合固化泡沫与聚氨酯泡沫、酚醛泡沫、脲醛泡沫对比,找出复合泡沫材料的性能优势,并将复合泡沫应用在煤矿井下构筑密闭墙,充填巷道高冒区,检验其充填密封效果。

1.4 技术路线

本书采用理论分析与实验研究相结合的方法,分析反应温度、时间、物料配比等对树脂特性的影响,确定最佳的“酚-脲-醛”发泡树脂合成工艺;通过研究不同发泡剂、固化剂和表面活性剂对树脂发泡性能的影响,找出“酚-脲-醛”树脂催化体系的最优配比;通过外加增韧剂和增强剂对“酚-脲-醛”泡沫进行改性,制备性能优异、成本低廉的复合泡沫;比较复合泡沫与聚氨酯泡沫、酚醛泡沫和脲醛泡沫的性能差异,阐明复合泡沫的性能优势;通过现场应用验证复合泡沫材料的堵漏风特性。具体技术路线如图 1-1 所示。

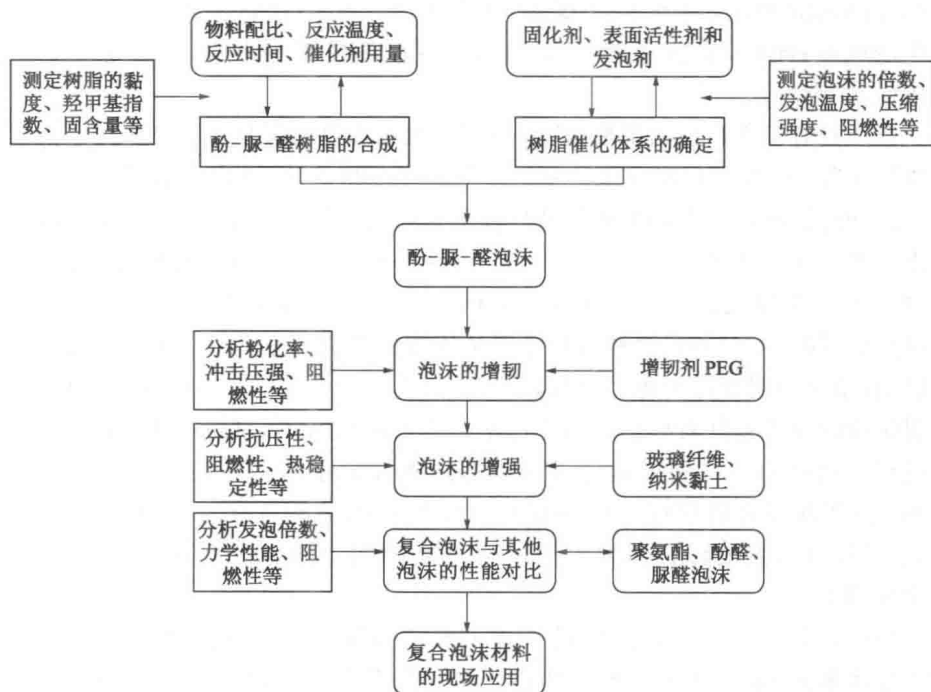


图 1-1 研究技术路线

2 酚-脲-醛发泡树脂的合成实验

充填堵漏风是防治煤炭自燃和瓦斯积聚的关键手段之一。目前,有机固化泡沫依靠其密封性能好、施工方便等优点,已被广泛用于煤矿充填堵漏风^[30-32]。有机固化泡沫一般由树脂与催化剂混合发泡制备,其中树脂的作用尤为关键。树脂的质量决定着泡沫性能,树脂的价格也直接影响固化泡沫的生产成本。为了提高泡沫的性能和降低生产成本,必须首先从化合物之间的相互作用入手,分析其化学活性,制备出廉价的高性能发泡树脂。基于此,本书创新性地提出“苯酚-脲素-甲醛泡沫”,即将苯酚、脲素与甲醛共混一起,通过控制反应温度和时间,制备苯酚-脲素-甲醛共聚树脂,然后调节固化剂、发泡剂等助剂的配比,制备苯酚-脲素-甲醛泡沫。脲素的加入会大大降低泡沫的生产成本;同时,苯酚-脲素-甲醛泡沫也将具备酚醛泡沫的难燃、耐高温、发泡倍数高等特点。

合成具有发泡活性的苯酚-脲素-甲醛共聚树脂是制备矿用充填“苯酚-脲素-甲醛泡沫”的关键。G. Astarloa-Aierbe 等研究表明,不同的催化剂用量、反应温度、反应时间、pH 等对树脂的合成有着重要影响,催化剂用量越多,温度越高,树脂的生成速率越快^[39-43]。B. Kaledkowski 等研究表明,不同的催化剂合成树脂的活性存在较大差异^[44]。M-F. Grenier-Loustalot 等采用核磁共振、差示扫描量热法、傅立叶红外光谱和液相色谱法等方法研究了催化剂用量对树脂特性的影响,结果表明催化剂越多,树脂的聚合度越高^[45-51]。Guangbo He 等研究也表明树脂的合成条件对树脂的固化速率有着重要影响^[52]。Guangfan Li 等研究发现初始物料的不同比对合成树脂的性能和分子结构存在较大影响^[53-54]。D. Singh 等研究表明反应温度和反应速度与树脂的活性有着密切的关系^[55]。由此可以看出,催化剂用量、物料摩尔比、反应时间、反应温度等是影响树脂合成的主要因素。

目前,国内外关于“苯酚-脲素-甲醛共聚树脂”的合成研究较少,少数林业研究人员将苯酚-脲素-甲醛共聚树脂用作木材胶黏剂^[56-57],但关于常温发泡所用苯酚-脲素-甲醛共聚树脂还没见报道。木材胶黏剂所用树脂与常温发泡用树脂在性能上存在较大差异。木材胶黏剂所用树脂主要关注树脂的固化速率、黏结强度等;而常温发泡用树脂主要考查树脂的羟甲基指数、黏度、固含量等参数。