

# 新型聚氨酯聚脲煤矿加固材料的研究

李 宁<sup>1,2</sup>, 赵清香<sup>1\*</sup>, 张军波<sup>2</sup>, 付 瑶<sup>2</sup>, 刘民英<sup>1</sup>

(1. 郑州大学, 河南 郑州 450001; 2. 河南能源化工集团研究院有限公司, 河南 开封 475000)

**摘要:**与传统化学加固材料相比,新型聚氨酯/聚脲加固材料既有聚氨酯材料的强度高,膨胀性及密封性好的特点,又具有聚脲材料物理化学性能稳定,反应时对水分、湿气不敏感的特点。所制备的加固材料的最低抗压强度为 64.3 MPa,最低抗剪切强度为 22.5 MPa,最低抗拉强度为 27.5 MPa,可以同时满足煤体加固和岩体加固的要求。

**关键词:**聚氨酯聚脲; 加固材料; 对水分不敏感

中图分类号: TQ314.24

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)10-0126-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.10.031

## A new type of polyurethane polyurea reinforcement material for coal mine

LI Ning<sup>1,2</sup>, ZHAO Qing-xiang<sup>1\*</sup>, ZHANG Jun-bo<sup>2</sup>, FU Yao<sup>2</sup>, LIU Min-ying<sup>1</sup>

(1. Zhengzhou University, Zhengzhou 450046, China; 2. Henan Energy and Chemical Industry Group Research Institute Co., Ltd., Zhengzhou 450046, China)

**Abstract:** Compared with the traditional reinforcement chemical materials, the new polyurethane/polyurea reinforcement material not only has high strength, good expansion and good sealing properties of polyurethane, but also has physical and chemical stability of polyurea. The new material is non-sensitive to water and moisture. The minimum compressive strength, the minimum shear strength and the minimum tensile strength can be achieved, which are 64.3 MPa, 22.5 MPa and 27.5 MPa, respectively, satisfying both the requirement of coal reinforcement and rock reinforcement.

**Key words:** polyurethane polyurea; reinforcement materials; non-sensitive to water

由于煤矿井下环境特殊,煤层在开采过程中极易产生片帮冒顶、地下水灾等危害,因此对破碎煤体加固是煤矿井下普遍存在的技术难题。随着化学工业的发展,灌浆固化已成为加固破碎煤体顶板的有效方法<sup>[1]</sup>,其省时省力,通过在煤层破碎岩层中注入煤岩体加固材料,可将裂缝和裂纹粘在一起,满足工程和采煤的需要。

目前常用的煤岩体加固材料主要有环氧树脂类、丙烯酰胺类、丙烯酸盐类、聚氨酯类等<sup>[2]</sup>。其中,聚氨酯类加固材料由于具有黏度适中,可灌性好,凝结时间可调,固结后质量轻,导热系数低等优点<sup>[3-5]</sup>,在基坑、边坡、煤矿加固中得到较广泛地应用,但同时反应时其对水分、湿气较敏感,强度及耐候持久性也有待进一步提高。

针对上述问题,笔者研发了一种用聚氨酯/聚脲原料复合的加固材料,利用聚氨酯膨胀性、密封性<sup>[6]</sup>,以及聚脲材料强度高,粘结力强,物理化学性能稳定,反应时对水分、湿气不象聚氨酯反应那样敏感<sup>[7-8]</sup>,施工时可以达到稳定、坚固、严密的特点来解决目前煤矿加固材料在加固时效果不稳定、成本高的问题。并应用于焦煤公司九里山矿的工业性试验。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

多异氰酸酯(PAPI),工业级,烟台万华生产;聚醚多元醇,工业级,上海高桥石化生产;聚氨酯催化剂,工业级,张家港大伟助剂厂生产;聚醚胺,工业级,青岛爱尔家佳新材料有限公司生产;阻燃剂,东莞道儿化工生产;聚天冬氨酸酯 Desmophen NH 1420,工业级,广州齐翔合成材料有限公司生产。

### 1.2 聚氨酯/聚脲加固材料的制备

实验的加固材料为双组份,按照行业术语,异氰酸酯组份称为黑料,另一组份称为白料。

实验时,首先把白料半成品所需的硬泡聚醚、高回弹聚醚、稳定性聚醚和阻燃剂、分散剂逐一按表1所示的比例加入三口烧瓶中,开动机械搅拌器,搅拌1 h静置后倒入清洁、干燥的塑料瓶中备用。这样做的目的是首先可以根据各种聚醚类的羟值大小推出反应活性,并通过预实验稳定几种组分间的相对比例;其次,减少了与其他组分的相互影响。而另外几种原料聚天冬氨酸酯、聚醚胺、异氰酸酯和催化剂对反应活性和材料的性能影响比较大,将这4种原料的用量作为考察的主要影响因素,采用正交设计

法进行实验方案设计,根据材料性能进行分析,得出所需要的最佳配方。

表1 白料主要原料配制比例

硬泡聚醚	高回弹聚醚	稳定性聚醚	阻燃剂	分散剂
40	5	15	35	15

配制白料:配置100份白料,按照表2所述的比例称量聚天冬氨酸酯、催化剂、聚醚胺并倒入杯中,剩余比例用白料半成品补齐,在三口瓶中采用机械搅拌,搅拌均匀静置后备用。

反应过程:称取100份白料及按照实验方案规定的异氰酸酯黑料,将黑料和白料同时倒入反应容器中,开动机械搅拌,搅拌至2种液体混合为均一透亮的液体时(大约需30~60s的时间)停止搅拌。静止至液体逐渐固化,最终完全固化不粘手为止。

### 1.3 测试依据及试样尺寸

抗压性能:依据的标准为《GB/T 2567—2008 树脂浇铸体性能试验方法》。样块采用直径(50±1)mm、高度(100±1)mm的圆柱体样块,测试时不少于5个试样。

抗剪切强度:依据的标准为《GB/T 10007—2008 硬质泡沫塑料剪切强度试验方法》。按照标准《AQ 1089—2011 煤矿加固煤岩体用高分子材料》规定,试件采用边长(50±1)mm的正方体,两平行面之间的距离变化不大于1%,测试样品不少于5个。

抗拉强度:依据的标准为《GB/T 2567—2008 树脂浇铸体性能试验方法》中第5.1部分中所述方法测定抗拉强度。

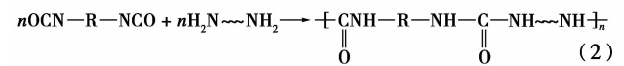
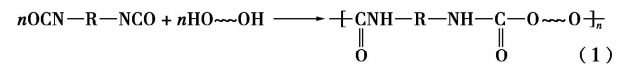
## 2 结果与讨论

### 2.1 聚氨酯聚脲新型注浆材料的反应原理

尽管聚氨酯和聚脲材料固化成膜后所含化学键的种类相同或相似,都含有氨酯键(—NHCOO—)和脲键(NHCONH—),但聚氨酯胶膜中对其物理性能起关键作用的官能团为氨酯键,而聚脲固化后对其性能起关键作用的官能团为脲键。脲键强度大大超过氨酯键强度,粘结力强,并且脲键很稳定。聚脲反应本身对水分、湿气、温度不像聚氨酯反应那样敏感,甚至在冷水环境条件下也能正常反应,施工简便且可以达到长久的加固效果。

聚氨酯/聚脲封孔材料的反应属于官能团之间的反应,分子链逐步增长,每步反应后都能得到稳定的中间加成产物,聚合物分子质量随反应时间的延长而增大,但是在聚脲生成的聚合过程中没有小分子副产物产生。

多异氰酸酯和聚醚多元醇的羟基反应生成聚氨酯,如反应式(1)所示。多元醇的活泼氢原子转移到异氰酸酯基团的N原子上,C原子与羟基结合生成聚氨酯,使相对分子质量增加,反应链增长。多异氰酸酯和聚醚多元胺的氨基反应生成聚脲,如反应式(2)所示。多元胺上的活泼氢原子转移到异氰酸酯基团的N原子上,C原子与氨基结合而生成聚脲,使相对分子质量增加,反应链增长。



### 2.2 聚氨酯聚脲加固材料配方设计

根据文献考察和成本核算,首先确定聚天冬氨酸酯、催化剂、聚醚胺和异氰酸酯用量范围分别是1~3、0.2~0.8、1~5、100~110,再经初步配方实验进一步缩小范围。

实验对每个因素都取三个水平,对每种原料的用量范围进行均分,列出因素水平表,如表2所示。不考察各因素间的交互作用,不设计混合水平,只有水平因素为3的4个因素,因此利用“正交设计助手”软件选用正交表 $L_9(3^4)$ ,制定实验方案如表3所示。

表2 因素水平表

水平	因素			
	聚天冬氨酸酯	催化剂	聚醚胺	异氰酸酯
1	1	0.2	1	100
2	2	0.5	3	105
3	3	0.8	5	110

表3 实验方案表

序号	聚天冬氨酸酯	催化剂	聚醚胺	异氰酸酯
实验1	1	0.2	1	100
实验2	1	0.5	3	105
实验3	1	0.8	5	110
实验4	2	0.2	3	105
实验5	2	0.5	5	100
实验6	2	0.8	1	110
实验7	3	0.2	5	105
实验8	3	0.5	1	110
实验9	3	0.8	3	100

注:表内数据表示质量份。

#### 2.2.1 膨胀倍数

在实际反应过程中由于有少量气体和热量生成,反应后的固体比原有液体体积有所膨胀。同时,根据加固材料行业标准《AQ 1089—2011 煤矿加固煤岩体用高分子材料》要求,固化后的材料体积要大于等于原有液体体积,因为体积减小会出现不能

完全填充裂隙,不能保证加固效果;但体积膨胀太多会造成原有裂隙进一步扩大甚至破坏被加固体的情况。相比其他性能指标,膨胀倍数(如表4所示)的测定简单易行。所以,体积膨胀倍数是筛选配方的首要参考因素。

表4 材料膨胀倍数测试结果

样品编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
膨胀倍数	1.47	1.26	1.28	1.35	1.42	1.29	1.23	1.43	1.45

从表4可以看出,9组实验所得样品的膨胀倍数均大于1,都能够满足标准要求。但对于材料本身而言,体积膨胀会造成材料密实度的降低,进而降低材料的强度。基于此,体积膨胀倍数较大的1#、5#、8#和9#配方不是合适的配方。

### 2.2.2 最高反应温度和固化时间

在实验室室温控制在(20±2)℃的条件下,最高反应温度和固化时间如表5所示,其中开始反应时间记录2种材料从混合到变得澄清均一并开始固化的时间;表干时间是指从2种组分充分混合到材料表面不粘手的时间;完全固化时间指2种组分充分混合到材料按压不再出现凹痕时间。

表5 实验反应时间和最高反应温度

样品编号	开始反应时间/s	最高温度/℃	表干时间	完全固化时间
1#	105	133.5	14 min 11 s	36 min 12 s
2#	49	135.3	7 min 11 s	15 min 14 s
3#	39	140.5	6 min 34 s	12 min 44 s
4#	96	128.8	12 min 34 s	20 min 18 s
5#	55	134.5	5 min 14 s	13 min 14 s
6#	45	139.2	6 min 54 s	14 min 24 s
7#	58	134.2	6 min 10 s	13 min 10 s
8#	40	135.8	6 min 09 s	14 min 12 s
9#	35	143.1	5 min 55 s	10 min 06 s

为了井下防火安全,标准规定材料的最高反应温度要低于140℃,同时要低于任一组分的闪点。经测定,加固材料的黑料闪点为236℃;白料随配方组成变动,闪点在180~200℃之间。对于反应时间,首先加固材料的反应需留一定的注浆施工时间,若速度太快会造成材料在注浆泵内开始反应,黏度变大而堵塞枪头;对于已经灌注的产品,希望材料尽快固化,材料固化时间太长会影响加固效果。因此,材料开始反应时间要在合适的范围内。

配方3#、6#和9#最高反应温度较高,为井下安全考虑,这3种配方不合适;配方1#和4#反应固化速度较慢,这2种配方也不合适。

结合最高反应温度、固化时间和膨胀倍数,2#和

7#配方均为合适配方。结合成本考虑,2#配方为最合理配方。

### 2.3 聚氨酯聚脲加固材料的力学性能

以2#配方进行材料的力学性能测试,抗压强度、抗拉强度及抗剪强度如表6所示。

表6 抗压强度及抗剪强度测试结果

样品编号	抗压强度/MPa	抗剪切强度/MPa	抗拉强度/MPa
1#	66.1	26.1	42.3
2#	67.4	24.4	37.5
3#	66.8	22.5	39.7
4#	68.4	22.4	45.2
5#	64.3	31.6	27.5
最低值	64.3	22.5	27.5

由表6可以看出,试件的最低抗压强度为64.3 MPa,最低抗剪切强度为22.5 MPa,最低抗拉强度为27.5 MPa,远大于《AQ 1089—2011 煤矿加固煤岩体用高分子材料》规定的煤体加固材料抗压强度≥40 MPa,抗剪切强度≥15 MPa及抗拉强度≥15 MPa,岩体加固材料抗压强度≥60 MPa,抗剪切强度≥20 MPa及抗拉强度≥20 MPa,表明制备的加固材料可以同时满足煤体加固和岩体加固的要求。

## 3 结论

(1)采用正交设计法进行实验方案设计,开发出聚氨酯/聚脲材料最佳配方,并对开发出的材料进行性能测试,制备的加固材料可以同时满足煤体加固和岩体加固的要求。

(2)与传统化学加固材料相比,新型聚氨酯/聚脲加固材料具有力学强度高,物理化学性能稳定,反应时对水分、湿气不敏感的特点。

### 参考文献

- [1] 高森克. 加固煤岩体用聚氨酯的研究[J]. 煤矿安全,1993(12): 14-16.
- [2] 盖相森. 煤矿化学灌浆技术新进展[J]. 科技资讯,2009(26): 27-28.
- [3] 陈曦,柳海宁,刘志双,等. 煤矿用聚氨酯煤岩体加固剂的研究进展[J]. 洁净煤技术,2011,17(4):108-112.
- [4] 杨兴兵,李金亮. 煤矿加固用聚氨酯材料的研究进展[J]. 聚氨酯工业,2011,26(5):1-3.
- [5] 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.
- [6] 王银涛,张忠厚,冯丽,等. 煤矿封堵加固聚氨酯硬泡增强与阻燃的研究进展[J]. 化工新型材料,2014,42(5):32-34.
- [7] 钟鑫,孙慧. 高性能喷涂聚脲弹性体技术及其应用[J]. 上海涂料,2008,46(2):33-37.
- [8] 浦鸿汀,刘泰,杨正龙,等. 聚脲的合成与应用[J]. 高分子材料科学与工程,2008,24(7):1-5. ■