

文章编号:0253-9993(2010)03-0377-04

高分子泡沫材料反应放热控制技术及固化特性研究

董 军,刘国忠,刘朝文

(煤炭科学研究总院 重庆研究院,重庆 400037)

摘 要:采用扫描电镜微结构分析、导热系数测定分析、热电偶温度测定等手段,研究了高分子泡沫材料反应放热的控制技术,以及改性剂对高分子泡沫材料表观芯密度、抗压强度等固化体性能的影响,并分析了改性剂降低反应放热的机理。结果表明,改性剂可以降低混合物反应活性,并与混合物中的组分发生吸热化学反应,2%改性剂S可使高分子泡沫材料最高反应温度降低至112℃,导热系数增加到0.673 W/(m·K),热量传递和散失速度变快,缓解热量在其内部的积聚,并使其表观芯密度增加,尺寸稳定性提高,抗压强度增大。

关键词:高分子泡沫材料;反应放热;固化特性;改性剂

中图分类号:TD353.8 **文献标志码:**A

Exothermic reaction controlling technology and curing characteristics of polymer foam materials

DONG Jun, LIU Guo-zhong, LIU Zhao-wen

(Chongqing Institute, China Coal Research Institute, Chongqing 400037, China)

Abstract: By using scanning electron microscopy, thermal conductivity detector, thermocouple, and so on, many investigations were carried out on exothermic reaction controlling technology of polymer foam materials, as well as the modifier effect on the apparent core density, compressive strength, etc., and analysis of exothermic reaction modifier to reduce the mechanism. The results show that the modifier can reduce the reaction mixture and the components of a mixture of endothermic chemical reaction occurs, 2% modifier S may reduce the maximum reaction temperature of polymer foam to 112℃, and increase thermal conductivity to 0.673 W/(m·K), and speed heat transfer and dissipation rate, and ease the heat in the accumulation of its internal and increase apparent core density, enhance dimensional stability, increase compressive strength of polymer foam.

Key words: polymer foam materials; exothermic reaction; curing characteristic; modifier

煤炭是我国的基础能源,在一次能源构成中约占75%,居主体地位^[1-2]。随着我国经济的快速发展,能源紧缺促使煤矿开采业大发展,一批大型、高产、高效的矿井纷纷投产,传统煤矿采深加大^[3],并且在今后一个较长的时期内都会继续保持这种旺盛的发展趋势。随之而来的煤矿安全保障问题日益严峻,瓦斯、火灾、水害、冒顶、冲击地压等都会对煤矿井下安全和高效生产形成非常不利的影 响。高分子泡沫材料对治理这些危险源具有非常显著的效果。

高分子泡沫材料具有膨胀率高、抗渗性好、密封性好、耐腐蚀、轻质,对电、热具有良好的绝缘性等特点,被大量应用于煤矿密闭墙堵漏风、有害气体快速堵截、中空充填及巷道、工作面的冒顶充填、有地热情况下的侧面隔热等,以其高效、方便、快捷等特点得到广泛的推广^[4-9]。但高分子泡沫材料固化过程中发生的化学反应会放出大量热量,即反应放热。

对于高分子泡沫材料在煤矿井下的应用,反应放热是一把双刃剑:一方面,它可以提高原料活性,促进

发泡剂汽化,有利于改善发泡效果;另一方面,热量的积聚使高分子泡沫材料中心和体表温度迅速升高,附近煤岩体的温度也快速上升,易导致高分子泡沫材料自燃形成火灾,也有可能引燃附近的煤尘,或者引起瓦斯爆炸等事故,对煤矿井下安全形成极大威胁。

因此,对高分子泡沫材料进行改性,将反应放热控制到安全、合理的范围内,是一项极为必要和迫切的工作。选择合适的改性剂,通过控制固化过程中的反应动力学、热力学和物理条件等因素,可降低高分子泡沫材料的最高反应温度,改善固化性能。本文研究了高分子泡沫材料反应放热的控制技术,分析了改性剂对高分子泡沫材料表观芯密度、尺寸稳定性、抗压强度等性能的影响,并探讨了改性剂的作用机理。

1 实 验

1.1 主要原材料

预聚体,自制;发泡剂,工业级,重庆长风化工厂;稳泡剂,工业级,上海雨田化工有限公司;阻燃剂,工业级,河北振兴化工橡胶有限公司;固化剂,自制;改性剂 S(S 为改性剂名称),自制。

1.2 制备方法

在常温下,将预聚体、发泡剂、稳泡剂、改性剂 S 等原料以一定比例混合,搅拌适当时间,使各组分均匀分散,倒入恒温的敞口模具中发泡固化,待泡沫体熟化后取出,并按规定要求制备试样,测试各项性能指标。

1.3 性能测试

按规定比例称取适量的原材料,自混合时刻开始计时,连续搅拌一定时间至各组分混合均匀,将 K 型热电偶插入试样中心处,记录各时刻反应温度。按 GB/T 6343 - 1995 测定表观芯密度。按 GB/T 8813 - 2008 测定压应变 10% 和 70% 下的抗压强度。按 GB/T 8811 - 2008 测定尺寸稳定性。按 GB/T 22588 - 2008 测定导热系数。采用 SEM 扫描电镜观察泡孔结构。

2 结果与讨论

2.1 高分子泡沫材料反应放热控制技术

高分子泡沫材料固化过程中会放出大量热量,测定试样的中心温度即可间接反映出反应放热。改性剂 S 对高分子泡沫材料反应放热具有较好的控制作用,测定了改性剂 S 不同掺量下,试样中心的最高反应温度,如图 1 所示。并测定了未掺改性剂和掺 2% 改性剂后的高分子泡沫材料固化过程中各时刻的中心反应温度,结果如图 2 所示。

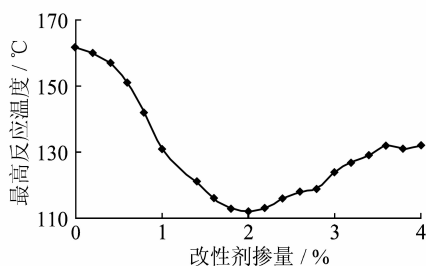


图 1 改性剂掺量对最高反应温度的影响
Fig. 1 Impact of modifier content on the maximum reaction temperature

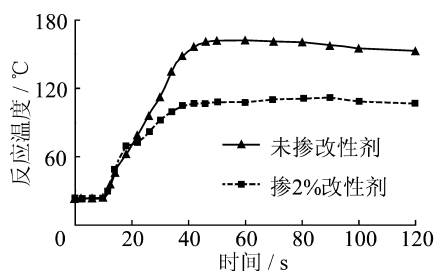


图 2 反应温度随时间的变化

Fig. 2 The reaction temperature changes with time

改性剂可以减少高分子泡沫材料固化过程中的反应放热。未掺改性剂 S 时,最高反应温度 162 °C。高分子泡沫材料的其他组分不变,随着外掺改性剂掺量的增加,体系的最高反应温度逐渐降低,当改性剂掺量为 2% 时,最高反应温度约为 112 °C,比未掺改性剂时降低了 50 °C,如图 1 所示。其后随改性剂掺量的增加,最高反应温度逐渐回升,表明改性剂的作用效果已经不明显,改性剂掺量在 1.6% ~ 2.4% 范围内时,对最高反应温度的降低作用最显著。

图 2 反映了未掺改性剂和改性剂最佳掺量 2% 时体系反应放热的变化过程。在 0 ~ 15 s 阶段,反应放热几乎是一致的,改性剂的作用效果没有体现。在 16 ~ 50 s 阶段,未掺改性剂的体系反应温度迅速上升,而掺改性剂的体系反应温度虽然也在上升,但趋势比前者要缓,达到最高反应温度的时间延后,而且也较前者显著降低。改性剂对体系反应放热的抑制作用充分体现出来。

2.2 改性剂对高分子泡沫材料固化性能的影响

改性剂对高分子泡沫材料反应放热具有显著的抑制作用,降低了引发煤矿火灾的风险。但是,物理力学性能决定着高分子泡沫材料能否满足煤矿的复杂应用环境。因此,测定了改性剂不同掺量下高分子泡沫材料的表观芯密度、尺寸变化率、抗压强度、导热系数等性能,结果分别见图 3 ~ 5 和表 1。并比较了未掺改性剂和掺 2% 改性剂后的高分子泡沫材料的孔结构 SEM 照片,结果如图 6 所示。

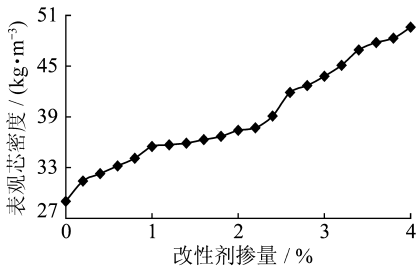


图3 改性剂掺量对表观芯密度的影响

Fig. 3 Impact of modifier content on apparent core density

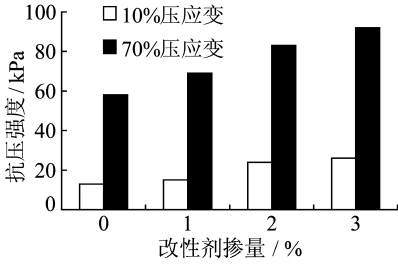


图4 改性剂掺量对抗压强度的影响

Fig. 4 Impact of modifier content on compressive strength

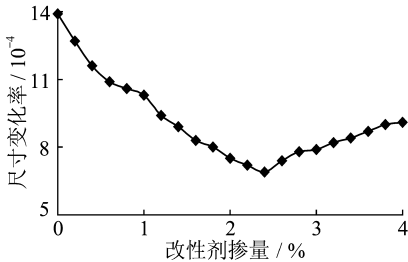


图5 改性剂掺量对尺寸变化率的影响

Fig. 5 Impact of modifier content on change rate of size

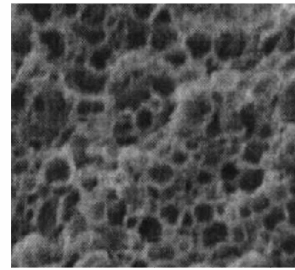
表1 改性剂掺量与导热系数的关系

Table 1 Relationship between modifier content and thermal conductivity

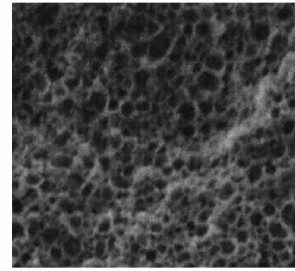
改性剂掺量 / %	导热系数 / (W · (m · K) ⁻¹)
0	0.038
1	0.234
2	0.673
3	0.837
4	1.122

如图3所示,随着改性剂掺量的增加,高分子泡沫材料的表观芯密度逐渐升高,膨胀倍数减小。这是因为改性剂S使体系的反应温度降低,体系中发泡剂的汽化能力减弱,体系的发泡效果变差,表现为高分子泡沫材料的孔隙率降低,表观芯密度升高,膨胀倍数减小,影响在煤矿井下的充填密闭效果。通常要求高分子泡沫材料膨胀倍数大于25倍,则表观芯密度须小于40 kg/m³,因此改性剂S掺量需控制在2.5%

以内。一般来说,固化体的密度越大,抗压强度也就越高。



(a)未掺改性剂



(b)掺2%改性剂

图6 未改性和改性高分子泡沫材料孔结构的SEM照片

Fig. 6 Unmodified and modified polymer foam pore structure of the SEM photos

如图4所示,随着改性剂掺量的增加,压应变10%和70%下的抗压强度都是逐渐升高,与表观芯密度的增大是一致的。

改性剂对高分子泡沫材料的尺寸稳定性有显著改善作用。高分子泡沫材料的尺寸变化率越低,表明其尺寸稳定性越好。随着改性剂掺量的增加,尺寸变化率逐渐降低,改性剂掺量为2.4%时达最低 6.9×10^{-4} 。继续增加改性剂掺量,尺寸变化率开始反弹回升,如图5所示。因此,改性剂降低了高分子泡沫材料的尺寸变化率,改善了其尺寸稳定性,适宜掺量范围为1.5%~3.0%。

高分子泡沫材料的导热系数较低(表1),约为0.038 W/(m·K)。随着改性剂掺量的增加,导热系数逐渐变大,改性剂掺量为2%时,导热系数为0.673 W/(m·K)。改性剂改变了高分子泡沫材料的物理和化学组成,作为材料本质属性的导热系数发生变化。同时,改性剂也使高分子泡沫材料的泡孔结构发生改变,如图6所示。未掺改性剂时,孔径较大,孔径分布不均匀,孔壁较薄。掺改性剂2%后,孔径变小,孔径分布较为均匀,孔壁变厚,所以高分子泡沫材料的导热系数变大,强度增加。

2.3 改性剂降低高分子泡沫材料反应放热的机理分析

高分子泡沫材料的固化要经历复杂的物理变化和化学反应过程。将一定比例的原材料均匀混合

后,化学反应很快开始发生,分子链迅速增长并形成相互联结的凝胶体,并放出大量热量,低沸点的发泡剂在热量的作用下汽化,对混合物形成发泡作用,由于稳泡剂的存在,降低了混合物的界面张力,混合物体积迅速膨胀并固化,形成有大量均匀闭孔的聚合网络结构。由于反应速度很快,除发泡剂汽化吸收一部分热量外,剩余大量热量迅速在混合物中心积聚,并由中心向表面缓慢扩散传递。

高分子泡沫材料的导热系数非常低,所以热量传递和散失速度很慢。热量的积聚使中心温度快速升高,当混合物温度超过一定限度后,会产生自燃现象发生火灾,甚至会引燃附近的煤尘和瓦斯。掺入适量改性剂 S,开始发生化学反应时的状态和未掺改性剂几乎一致。当反应发生到一定程度,混合物温度升高,改性剂的活性受到激发并开始发挥作用,主要体现在 4 个方面:

(1)使混合物反应活性降低,反应速度趋于平缓,反应放热减少;

(2)改性剂与混合物中的组分发生化学反应,该反应会吸收一定的热量;

(3)改性剂改变了高分子泡沫材料的导热性能,使导热系数变大,热量传递和散失速度变快,缓解了热量的积聚;

(4)改性剂增加了高分子泡沫材料的表观芯密度,也使导热系数变大,热量传递和散失速度变快。

3 结 论

(1)改性剂 S 可以将高分子泡沫材料反应放热控制到安全、合理的范围内,使最高反应温度低至 112 ℃,避免热量积聚,防止高分子泡沫材料自燃、引燃煤尘或瓦斯,消除在煤矿井下使用过程中的安全隐患。

(2)改性剂 S 可以降低混合物反应活性,并与混合物中的组分发生吸热化学反应,使高分子泡沫材料的表观芯密度增加,导热系数变大,热量传递和散失速度变快,缓解热量在其内部的积聚,尺寸稳定性提高,抗压强度增大。改性剂 S 掺量在 1.6% ~ 2.4% 范围内时,高分子泡沫材料的反应放热可以被控制到安全、合理的范围,固化体性能也可以较好的满足煤

矿充填密闭的要求。

参考文献:

- [1] 张绍强,张运章.我国煤炭资源、生产与环境概况[J].环境保护,2008(7):53-57.
Zhang Shaoqiang, Zhang Yunzhang. Coal resources, production and environmental profile in China[J]. Environmental Protection, 2008(7):53-57.
- [2] 余喜军.我国煤矿企业安全文化体系的构建与评价研究[D].武汉:中国地质大学,2007:1-4.
Yu Xijun. Coal mine safety culture enterprises and evaluation system in China[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2007:1-4.
- [3] 吴怀国.改性聚氨酯化学灌浆材料在煤矿等复杂地质灾害处理中的应用技术[J].新型建筑材料,2008(11):67-70.
Wu Huaiguo. Application technique of modified polyurethane chemical grouting material in complicated geologic hazard treatment of coal mine etc. [J]. New Building Materials, 2008(11):67-70.
- [4] 徐敦立,邱秉世.有机高分子材料在防突矿井防火方面的应用[J].能源技术与管理,2008(6):67-68.
Xu Dunli, Qiu Bingshi. Organic polymer materials on the application of fire prevention in the anti-conflict mine[J]. Energy Technology and Management, 2008(6):67-68.
- [5] 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,2006,34(6):7-9.
Jiang Fuxing, Mo Zining. Rapid construction technology of air stopping with mine new chemical material[J]. Coal Science & Technology, 2006, 34(6):7-9.
- [6] 冯志强.破碎煤岩体化学注浆加固机理分析及应用[J].煤炭科学技术,2008,36(10):32-35.
Feng Zhiqiang. Analysis and application of chemical grouting reinforcement mechanism to broken coal and rock mass[J]. Coal Science & Technology, 2008, 36(10):32-35.
- [7] 杨东岳.新型聚合产品技术在煤矿安全生产中的应用[J].煤炭科学技术,2002,30(12):53-55.
Yang Dongyue. New polymer product technology applied to coal mine safety production[J]. Coal Science & Technology, 2002, 30(12):53-55.
- [8] 曹晨明,冯志强.低黏度脲醛注浆加固材料的研制及应用[J].煤炭学报,2009,34(4):482-486.
Cao Chenming, Feng Zhiqiang. Development and application of low viscosity urea-formaldehydesin grouting material [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(4):482-486.
- [9] Smits G. Effect of cellsize reduction on polyurethane foam physical properties[J]. Journal of Thermal Insulation and Building Envelopes, 1994, 17:309-330.