

节能减排

煤矿瓦斯抽采钻孔封孔聚氨酯材料研究进展

李国法 郑化安 付东升 雷 瑞 孙欣新 袁 聪 蒋里锋

(陕西煤业化工技术研究院有限责任公司 国家能源煤炭分质清洁转化重点实验室 陕西 西安 710065)

摘要: 阐述了煤矿瓦斯抽采钻孔封孔用聚氨酯材料的一般制备方法和反应凝结过程,介绍了聚氨酯封孔材料的填充压密和黏结密封封孔机理;重点综述了聚氨酯封孔材料在力学性能、阻燃性能及抗静电性能方面的改性研究进展;最后提出了煤矿用聚氨酯封孔材料的发展趋势。为安全生产,需降低聚氨酯封孔材料的反应热,减少温度积聚现象。无毒无溶剂(或水溶性)聚氨酯封孔材料是保证环境友好和施工人员健康的发展需要。与其他类别封孔材料相比,聚氨酯封孔材料价格较高,其生产成本尚有降低空间。

关键词: 瓦斯; 钻孔封孔; 聚氨酯; 阻燃性能; 抗静电性能

中图分类号: TD849 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2014)02-0094-05

Research progress of polyurethane for coal mining bore hole sealing engineering

LI Guofa, ZHENG Huaan, FU Dongsheng, LEI Rui, SUN Xinxin, YUAN Cong, JIANG Lifeng

(State Energy Key Laboratory of Clean Coal Grading Conversion, Shaanxi Coal and Chemical Technology Institute Co., Ltd., Xi'an 710065, China)

Abstract: Introduce the preparation method and sealing mechanisms of polyurethane. Review the research progress in modification of polyurethane sealing materials on mechanical properties (strength and adhesive properties), flame-resisting properties and electrostatic dissipation properties. Put forward the developments trend of polyurethane sealing material in coal mine. Lower maximum reaction temperature, environmental protection, safety, high efficiency and low cost.

Key words: mashgas; bore hole sealing; polyurethane; flame-resisting properties; electrostatic dissipation

0 引 言

瓦斯灾害是制约煤矿安全、高效生产的第一要素。煤矿瓦斯抽采是充分利用自然资源,防治瓦斯灾害,保护能源安全的根本性措施。钻孔封孔是煤矿抽采瓦斯中重要技术工艺。煤矿井下钻孔周围的煤岩体强度较低(尤其在松软的岩层和煤层中),钻孔周围存在大量的微裂隙,这些复杂地质情况增加了钻孔密封的难度^[1-2]。封孔材料的性能直接影响钻孔封孔的效果,进一步影响瓦斯抽采量和抽采效率^[3]。目前,中国煤矿瓦斯抽采钻孔封孔的材料主要有黏土(黄泥)类、水泥砂浆类封孔材料及高分子材料等^[4]。黏土类封孔材料价格低、施工操作相对

简单,但封孔材料黏度较大,不利于封孔材料的渗透。另外,黏土类材料的软硬程度对密封效果有很大的影响,这对材料选择有较高要求^[5-7]。水泥砂浆类封孔材料价格便宜、操作方便、速度快。但是,其耐冲击性能较差,固化后易收缩产生裂缝,造成漏气现象,无法满足封孔密封性要求^[8-9]。高分子封孔材料有环氧树脂类、木素类、丙烯酸盐类、酚醛树脂类和聚氨酯泡沫材料类等。其中聚氨酯泡沫材料类封孔材料具有如下特点:①黏度适中,方便封孔施工作业;②凝胶时间可根据施工要求和施工环境进行调节;③黏结性好;④具有可塑性、受压时变形不易破碎等优点。因此,聚氨酯泡沫类封孔材料在很多大中型煤矿中得到广泛应用^[10-12]。笔者介绍了

收稿日期:2013-12-03;责任编辑:孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.02.025

基金项目:陕西煤业化工集团有限责任公司基础研究基金资助项目(2013YJY-N-Y-C007)

作者简介:李国法(1980—),男,河南周口人,博士,现从事聚氨酯功能材料研发工作。E-mail: liguofa@gmail.com

引用格式:李国法,郑化安,付东升,等.煤矿瓦斯抽采钻孔封孔聚氨酯材料研究进展[J].洁净煤技术,2014,20(2):94-98,103.

LI Guofa, ZHENG Huaan, FU Dongsheng, et al. Research progress of polyurethane for coal mining bore hole sealing engineering[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(2): 94-98, 103.

内部的压力和冲击力要求封孔材料具有一定的强度;为了达到良好的密封效果,聚氨酯封孔材料还必须有良好的黏结性。另外,为防止在封孔过程中产生静电火花或燃烧、爆炸等安全事故,聚氨酯封孔材料还必须有良好的阻燃和抗静电性能。聚氨酯封孔材料在力学性能、阻燃性能及抗静电性能等三个方面的改性研究进展。

2.1 在力学性能方面的改性研究

封孔材料的力学性能对瓦斯抽采封孔的密封效果、瓦斯抽采效率和安全生产有重要影响。聚氨酯封孔材料力学性能改性的主要方法是在聚氨酯体系中加入其他高分子材料或无机填料,是体系形成具有高力学性能的聚氨酯交织网络或有机无机杂化结构。目前研究较多的是聚氨酯体系中引入环氧树脂、丙烯酸酯、微(纳)米粒子等。

如前所述,封孔材料必须具有一定的强度才能承受来自矿井内部的压力和冲击力,确保封孔效果。尚蕾等^[18]在聚氨酯体系中引入环氧树脂以形成互穿网络聚合物(IPN)结构,并研究了环氧树脂的引入对聚氨酯/环氧树脂IPN体系性能的影响。研究表明,聚氨酯体系中引入环氧树脂有助于提高聚氨酯基体材料的压缩性能。当环氧树脂加入量较少时,体系的冲击性能变化不大;但随着环氧树脂添加量的增大,基体材料受环氧树脂刚性的影响,冲击性能下降。Dadbin S等^[19]将烯丙基双甘醇碳酸酯(ADC)加入聚氨酯体系,所得改性材料的断裂伸长率、弹性模量、断裂强度及抗张强度都有一定程度的提高,当ADC加入量为50%时,改性材料的断裂伸长率提高4倍。张瑞英等^[20]以有机蒙脱土(OMMT)为原料,制备了聚醚多元醇插层蒙脱土(POP/MMT)。结果发现,POP/MMT加入硬质聚氨酯泡沫中,体系的相容性良好,且在POP/MMT加入量为4%时压缩强度数据最大。姜鑫等^[21]研究了用硅烷偶联剂处理的玻璃微珠对全水发泡聚氨酯泡沫压缩性能的影响。结果发现当KH550处理的玻璃微珠的加入量相对于聚醚多元醇质量的6%时,聚氨酯泡沫塑料的压缩强度提高约10%。

封孔材料的另一个重要力学性能是密封性,主要体现在封孔材料对破碎岩石及瓦斯抽放管的黏结性。黏结性又称黏结力,是物料之间相互黏结并具有一定强度的性质,是胶体状物质表面键合力和内力(黏附力和内聚力)综合作用的表现。聚氨酯封孔材料黏结强度改性的主要方法为聚氨酯的分子内

改性,如调节聚氨酯预聚体中—NCO含量、改变聚氨酯分子的软硬段结构及含量、形成IPN结构等。杨绍斌等^[14]发现,提高体系中异氰酸酯及其衍生物的含量以提高形成的黏结层表面张力,进而提高黏结强度。但是,当—NCO含量过高时,凝胶固结体的韧性变差,同时浆液制备过程中毒性也会增大。韩法元等^[22]认为—NCO含量、浆液浓度、填料用量是影响聚氨酯凝胶固结体黏结性能的主要因素。当浆液浓度一定,黏结强度随—NCO含量的增加而增加,在—NCO含量为8%时,黏结强度达到0.88 MPa,并且黏结强度随浆液浓度的增加而减少,随填料的增加而增加。赵晖等^[23]以EO/PO共聚酯制备水溶性聚氨酯化学浆料时发现,当—NCO含量为6%~8%时,浆料的黏结强度最高可达1.9 MPa。范兆荣等^[24]研究了预聚体中—NCO含量、催化剂种类及用量等对单组分水性聚氨酯灌浆材料性能的影响。研究发现,当预聚体中—NCO含量为3%~4.5%,三乙胺催化剂的加入量为0.4%~0.9%时,浆液的黏结强度最佳,达到1.1 MPa。张志耕等^[25]采用环氧丙烯酸酯对聚氨酯预聚体进行改性。研究发现,当聚氨酯预聚体和环氧丙烯酸酯质量比为2:3时,体系的黏结强度达到3.8 MPa。当树脂质量分数为60%,单体质量比为90:10,引发剂和促进剂质量分数为2%,树脂综合性能较优。体系的低温固化性能较好,在-15℃下也能固化。李丽坤^[26]采用不同种类及不同含量的环氧基对水性聚氨酯进行改性。研究发现环氧值越高,交联度越大,越有利于增加体系的内聚能密度,相应地,改性水性聚酯的黏结强度、耐水性和拉丝强度均得以提高。

2.2 在阻燃性能方面的改性研究

未经阻燃处理的聚氨酯材料极限氧指数(LOI)为17%~18%,属于易燃材料,并且燃烧时还会产生大量烟尘和CO、HCN等有毒气体,对施工人员健康和安全生产造成危害^[27]。国内外广泛研究了聚氨酯材料的阻燃改性,开发了满足各种应用要求的阻燃聚氨酯材料^[28-29]。聚氨酯的阻燃改性可分为添加型阻燃改性和结构型阻燃改性两种。

1) 添加型阻燃改性就是在聚氨酯原料中添加无反应活性,但具阻燃作用的物质(阻燃剂),聚氨酯材料交联固化后,均匀分散在体系中,起到阻止燃烧的作用。聚氨酯材料的添加型阻燃改性一般采用含有氯、溴的卤化物、有机磷化合物作为阻燃剂。但由于卤化物在燃烧时有氢卤酸放出,对环境造成二

次污染,故一般采用有机磷化合物或氮化合物作为阻燃剂。Modesti M 等^[30]研究了含有卤素的有机阻燃剂的阻燃机理,结果发现含有卤素的阻燃剂的阻燃机理为阻燃剂中的卤素与自由基反应来降低可燃性产物的生产速率,从而降低热量的产生,阻止燃烧发生。李心强等^[31]采用乙基磷酸二乙酯(DEEP)作为阻燃剂,可使固结体的氧指数达到26%以上。研究发现,DEEP的加入能够有效地释放反应放出的热量,阻止固结体的自燃和引燃煤层。同时,DEEP对树脂的储存稳定性没有影响。Zhu S W 等^[32]通过检测热解过程,比较阻燃发生的部位,研究了含磷丙烯酸酯作为阻燃剂的阻燃机理。研究发现,含阻燃剂的体系中P—O—C键比C—O—C键容易断裂,同时形成P—O—P键。认为阻燃剂的加入促进了更紧凑炭化物外壳的形成,有利于保护内层聚合物链使其承受更强的热攻击。买买提江·依米提等^[33]采用正交设计法和优先法相结合,研究了阻燃剂添加量对聚氨酯硬泡阻燃性能的影响。以氧指数为标准,作者选出了最优的复合型阻燃剂配方。发现添加量控制在30%时较为适合,继续增加阻燃剂的用量,聚氨酯泡沫材料的阻燃性有所增加,但效果并不显著。董金路等^[34]采用结构型和添加型阻燃剂混合的复合阻燃剂方法,制备得到阻燃性较好的聚氨酯硬泡。研究发现,与单个阻燃剂相比,复配阻燃剂使聚氨酯的阻燃性能得到很大提高,达到要求的阻燃效果,且在一定时间内相对变化不大,这是利用了不同阻燃元素的协同效应的结果。陈业中等^[35]自制了含磷氮硫3种阻燃元素的新型阻燃剂(PNSIFR),并将其应用于聚氨酯的阻燃改性,在PNSIFR添加量为10%时,极限氧指数达到最高值36%。Wu D H 等^[36]采用聚乙二胺螺环季戊四醇双膦酸盐(PEPS)作为阻燃剂改性硬质聚氨酯泡沫,在添加量为多元醇的25%时,聚氨酯材料的阻燃等级达到UL-94 V0,极限氧指数达到27%。Chen M J 等^[37]合成了新型无卤阻燃剂(2-羧乙基(苯基)膦酸三聚氰胺盐(CMA)改性软质聚氨酯泡沫材料,研究发现CMA添加量为12%时,聚氨酯泡沫材料的LOI从18.2%提高到24.1%,并且CMA的加入不会影响聚氨酯材料的力学性能。

2) 结构型阻燃改性是从分子设计的角度出发,在聚氨酯制备过程中选用分子结构中具有阻燃作用的元素或基团的原料,在交联固化后,这些阻燃元素或基团嵌入聚氨酯材料的分子结构中,起到阻止燃

烧改性聚氨酯材料的作用。阻燃元素或基团的引入既可以通过异氰酸酯实现,也可通过聚醚多元醇实现。但国内外普遍使用的方法是在聚醚多元醇中引入阻燃元素,且市面上有多种牌号的产品出售。Patel 等^[38]首先用三(间苯基)磷酸酯与蓖麻油进行酯交换反应制备分子中含有磷酸酯阻燃基团的三元醇(EERP),然后采用EERP与异氰酸酯反应制备结构型阻燃的聚氨酯材料,其LOI可达30%。

从生产工艺的简便性、环保性及原料成本等方面综合考虑,聚氨酯封孔材料的阻燃改性一般采用添加型阻燃改性,尤其以添加含磷、含氮类阻燃剂改性为主。

2.3 在抗静电方面的改性研究

聚氨酯封孔材料在封孔作业过程中,材料难免会与孔壁材料、抽放管等发生摩擦,若摩擦产生静电火花,可能引起瓦斯爆炸和火灾等事故。因此,对聚氨酯封孔材料进行抗静电改性非常必要。一般采用添加抗静电剂的方法对聚氨酯材料进行抗静电改性,使材料表面的静电量低于可以产生静电火花的量,在材料的制备过程中通过调控聚氨酯封孔材料的表面电阻来控制聚氨酯封孔材料的抗静电性。未经抗静电改性聚氨酯材料的表面电阻在 $10^{10} \sim 10^{15} \Omega$,具有良好的绝缘性^[39]。因此,为达到煤矿充填密闭用高分子发泡材料的抗静电要求,必须对聚氨酯封孔材料做抗静电改性,使之表面电阻小于 $10^8 \Omega$ ^[17]。阳离子型表面活性剂如季铵盐等是聚氨酯材料抗静电改性使用较多的抗静电剂,季铵盐类抗静电剂具有闪电高、与聚氨酯的互溶性良好、附着力强、毒性小等优点,但其热稳定性偏低^[40]。白森等^[41]发现十六烷基三甲基溴化铵和抗静电剂A复合使用比单独使用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)改性半硬质聚氨酯泡沫的抗静电效果好,抗静电效果满足煤矿行业要求。田春蓉等^[42]发现含导电炭黑的色母与CTAB复配使用时,可同时降低材料的体积电阻率和表面电阻率。添加6份含导电炭黑的色母和2.5份十六烷基三甲基溴化铵后,聚氨酯材料的体积电阻率由 $10^{10} \Omega \cdot m$ 下降到 $10^7 \Omega \cdot m$,能够满足封孔材料抗静电的要求,而且所选抗静电剂的抗静电性能持久。梁书恩等^[43]发现当采用3份以上的导电炭黑或1.5份以上导电炭黑与2.5份CTAB复合料时,可以制得体积电阻率在 $10^6 \sim 10^7 \Omega \cdot m$ 的抗静电半硬质聚氨酯泡沫材料。

3 结语与展望

聚氨酯封孔材料在封孔时能够克服其他封孔材料如黏土、水泥砂浆等材料在煤岩层裂隙封孔密封性较差的不足。聚氨酯封孔材料浆液可以扩散并渗透到钻孔及破碎煤岩层周边的细小裂隙中,提高封孔的密封质量。聚氨酯封孔材料具有良好的可塑性,受到挤压振动变形时不易破碎,发泡时间和发泡倍数可调等优异性能。但由于封孔材料应用的地质环境较为复杂多变,且聚氨酯封孔材料在中国的应用时间不是很长,聚氨酯封孔材料的性能还有待优化,特别是关乎封孔效果和安全的力学性能、阻燃性能和抗静电性能等。为更好地推广应用聚氨酯封孔材料,未来聚氨酯封孔材料的发展还应注重以下几个方面研究。

1) 材料最高反应温度低。从高分子聚合角度分析,聚氨酯封孔材料的固化凝结反应属于缩合聚合反应,反应时会放出大量的热,导致体系温升很快,甚至可以达到 150 °C 以上。体系中的低闪点成分如溶剂、小分子扩链剂等很容易氧化冒烟甚至着火,进而引发煤体自燃或瓦斯爆炸,导致重大灾害事故的发生。因此,聚氨酯封孔材料的最高反应温度应尽可能地低。

2) 环保、安全。随着人们对环境问题的重视和绿色环保矿井建设的需要,环境友好型封孔材料将成为发展的趋势。因此,未来聚氨酯封孔材料的发展应该重视研制低毒或无毒催化剂、无溶剂或水溶性体系、力学性能好、阻燃抗静电封孔材料的开发。

3) 低成本。在保证封孔材料安全性和应用性能的基础上,降低材料成本,有利于聚氨酯封孔材料更广泛地推广使用。

参考文献:

- [1] 姚尚文. 改进抽放方法提高瓦斯抽放效果[J]. 煤炭学报, 2006, 31(6): 721-726.
- [2] 张景飞, 郭德勇, 丁开舟. 高位钻孔瓦斯抽放技术应用的研究[J]. 煤矿安全, 2004, 35(7): 5-7.
- [3] 刘俊杰, 乔德清. 对我国煤矿瓦斯事故的思考[J]. 煤炭学报, 2006, 31(1): 58-62.
- [4] 王辉, 王庆平, 阎凡飞等. 注浆封孔材料的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 13: 103-106.
- [5] 李铁磊, 张仁贵, 王本强. 黄泥封孔测定煤层瓦斯压力方法的改进[J]. 煤炭工程师, 1994, (3): 17-18.
- [6] 荣玲聪. 高速高效粘土浆制浆新工艺[J]. 轻金属, 2009(6): 7-10.
- [7] Masumoto K, Sugita Y, Fujita T et al. A clay grouting technique for granitic rock adjacent to clay bulk head[J]. Physics and Chemistry of the Earth, 2007, 32(8/14): 691-700.
- [8] Lim S K, Tan C S, Chen K P et al. Effect of different sand grading on strength properties of cement grout[J]. Construction and Building Materials, 2013, 38(1): 348-355.
- [9] 孙文标, 李红行, 董新照等. 注浆封孔材料的性能极其膨胀机理研究[J]. 有色金属, 2010, 62(6): 73-77.
- [10] 陈杰, 金龙哲. 关于聚氨酯封孔可提高瓦斯抽放效果的研究[J]. 煤炭工程, 2003(8): 47-49.
- [11] 李敏, 程五一, 王建斌. 煤矿聚氨酯压注法封孔效果的实验研究[J]. 煤, 2013, 22(2): 12-14.
- [12] 陈曦, 柳海宁, 刘志双等. 煤矿用聚氨酯煤岩体加固制的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(4): 108-112.
- [13] 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [14] 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.
- [15] 王金华, 魏景云, 宁宇等. 巷道围岩化学加固理论及其实践[J]. 煤炭学报, 1996, 21(5): 481-486.
- [16] 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.
- [17] AQ 1090—2011. 煤矿充填密闭用高分子发泡材料[S].
- [18] 尚蕾, 黄奕刚, 王建华等. 聚氨酯/环氧树脂互穿网络聚合物的性能研究[J]. 化学研究与应用, 2005, 17(4): 552-553.
- [19] Dadbin S, Chaplin R P. Morphology and mechanical properties of interpenetrating rating polymer networks of poly(allyl diglycol carbonate) and rigid polyurethane[J]. Journal Applied Polymer Science, 2001, 81(14): 3361-3370.
- [20] 张瑞英, 梁成刚. 纳米改性聚氨酯硬泡的制备[J]. 内蒙古大学学报: 自然科学版, 2006, 37(6): 719-722.
- [21] 姜鑫, 杨振国. 玻璃微珠表面改性方法及其对硬质聚氨酯泡沫性能的影响[J]. 复旦学报: 自然科学版, 2007, 46(3): 297-301.
- [22] 韩法元, 许波, 徐卫河. 水溶性聚氨酯化学灌浆材料性能影响因素的研究[J]. 河南化工, 2004(6): 16-18.
- [23] 赵晖, 何凤, 刘益军等. 水溶性聚氨酯化学灌浆材料的研制[J]. 化工新型材料, 2005, 33(8): 61-63.
- [24] 范兆荣, 刘运学, 谷亚新等. 水性单组分聚氨酯灌浆材料的研制[J]. 中国胶粘剂, 2007, 16(12): 36-38.
- [25] 张志耕, 张亚峰, 邝健政等. 聚氨酯改性环氧丙烯酸酯灌浆材料制备[J]. 新型建筑材料, 2006(4): 56-59.
- [26] 李丽坤. 环氧树脂改性水性聚氨酯的制备及其性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2011, 25(1): 42-45.
- [27] 常海, 王吉贵, 甘孝贤. 国外含磷系、卤素系阻燃聚氨酯材料的研究进展[J]. 火炸药学报, 2004, 27(2): 56-57.
- [28] Luda M P, Bracco P, Costa L et al. Discolouration in fire retardant flexible polyurethane foams[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 41(3): 235-240.

(下转第103页)

1000 m³/h、纯度≥99.6% 氧气,液氮 2500 m³/h、纯度≤99.6% 氧气的空分精馏塔等;空压机轴功率 43500 kW,进口流量 526000 m³/h,增压机轴功率 24000 kW。掌握煤化工型内压缩流程,特大型空分设备成套系统设计;高压板翅式换热器冷箱、新型组合式原料空气压缩机设计制造;特大型规整填料空分上、下塔设计制造、空心轴法兰盘连结及超大叶轮的优化设计等关键技术。

3) 超大直径大壁厚加氢反应器。研制模拟环直径 6500 mm,内径≥5400 mm,壁厚≥450 mm,454 °C 高温屈服抗拉强度≥460 MPa 的加氢反应器。掌握大型筒体、过渡段、封头锻件成型;大壁厚 21/4Cr-1Mo-1/4V 钢锻件的淬透性;现场整体组焊、组装工艺等关键技术。

4) 水煤浆高压隔膜进料泵组。研制额定流量 650 m³/h,额定压力 9.5 MPa 橡胶隔膜寿命 8000~10000 h 的高压隔膜进料泵组。掌握高压大活塞推力往复泵的设计制造;高压隔膜、阀件的可靠性;大型泵组的系统控制等关键技术。

4 结 语

煤炭利用应从技术进步、空间布局、产业规模、生态环境等方面寻求革新,在煤炭基地实现煤化电建一体化生产,为城市提供优质清洁燃料和化工品,减轻城市环境压力,促进煤炭清洁高效利用。煤炭

清洁利用已具备较好的基础条件,一些关键技术和装备代表世界先进水平。但中国煤炭清洁利用总体上还处于商业化初期,示范过程中还存在难以攻克的技术难题,尤其是一些核心技术及重大装备还依赖进口,未来仍需加大技术和装备攻关,为煤炭利用方式变革提供可靠的技术支撑。

参考文献:

- [1] 王显政. 中国煤炭工业发展现状与展望[EB/OL]. <http://www.coalchina.org.cn/detail/13/10/22/00000041/content.html> 2013-10-22.
- [2] 北京市统计局,国家统计局北京调查总队. 2013 北京统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2013.
- [3] 孙翠枝,叶大武. 中国原煤及商品煤硫分分布概况[J]. 煤质技术, 2012(2): 5-8.
- [4] 陈贵锋. 洁净煤技术发展机遇与挑战[J]. 中国能源, 2010, 32(4): 5-8.
- [5] 国家高技术研究发展计划(863 计划) 先进能源技术领域专家组. 中国先进能源技术发展概论[M]. 北京: 中国石化出版社, 2010: 70-77.
- [6] 吴秀章,舒歌平,李克健. 煤直接液化技术现状及发展前景[J]. 中国化工信息, 2013(27): 6-7.
- [7] 唐宏青. 费托合成煤制油稳步前进[J]. 中国化工信息, 2013(28): 6-7.
- [8] 米多. 煤制乙二醇产业应适度发展 安全发展[J]. 中国化工信息, 2013(34): 8-9.
- [9] Intumescent Flame Retardant Rigid Polyurethane Foams[J]. Polymer Engineering & Science, 2013, 53(11): 2478-2485.
- [10] Chen M J, Shao Z B, Wang X L, Li Chen, et al. Halogen-Free Flame-Retardant Flexible Polyurethane Foam with a Novel Nitrogen-Phosphorus Flame Retardant[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(29): 9769-9776.
- [11] Patel R H, Shah M D, Patel H. B. Synthesis and Characterization of Structurally Modified Polyurethanes Based on Castor Oil and Phosphorus-Containing Polyol for Flame-Retardant Coatings[J]. International Journal of Polymer Analysis Characterization, 2011, 16(2): 107-117.
- [12] 朱玉璘,王淑荣. 聚氨酯用季铵盐累抗静电剂[J]. 聚氨酯工业, 1994(4): 11-15.
- [13] 赵择卿,陈小立. 高分子材料导电和抗静电技术及应用[M]. 北京: 纺织工业出版社, 2006.
- [14] 白森,郭文杰,胡相明. 矿用高分子泡沫材料抗静电研究[J]. 广州化工, 2013, 41(1): 48-50.
- [15] 田春蓉,赵秀丽,邱应明,等. 半硬质聚氨酯整皮泡沫塑料抗静电性能研究[J]. 四川兵工学报, 2001, 22(4): 13-19.
- [16] 梁书恩,田春蓉,王建华,等. 抗静电半硬质聚氨酯泡沫塑料的制备与性能研究[J]. 塑料工业, 2009, 37(5): 67-70.
- [17] Witte A, Krieger W. Halogen Free Pentane Blown Flame Retardant Rigid Polyurethane Foam and A Process for its Production: 美国 6593395 [P]. 2003-07-15.
- [18] Modesti M, Lorenzetti A, Simioni F, et al. Influence of different flame retardants on fire behaviour of modified PIR/PUR polymers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74(3): 475-479.
- [19] 李心强,于楠,信延垒. 双组分聚氨酯树脂在煤矿注浆中的应用[J]. 聚氨酯工业, 2012, 27(4): 31-34.
- [20] Sheng-Wu Zhu, Wen-Fang Shi. Flame retardant mechanism of hyperbranched polyurethane acrylates used for UV curable flame retardant coatings[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 75(3): 543-547.
- [21] 买买提江·依米提,阿布力米提·阿布来提. 硬质聚氨酯泡沫塑料的阻燃性能研究[J]. 新疆大学学报: 自然科学版, 2002, 19(4): 455-457.
- [22] 董金路,曹宏斌,张鲲. 阻燃型聚氨酯硬质泡沫塑料的制备[J]. 中国塑料, 2007, 21(12): 50-54.
- [23] 陈业中,管会彬,彭华乔,等. 新型含磷氮硫阻燃剂的合成及其在聚氨酯中的应用[J]. 塑料工业, 2013, 41(5): 116-119.
- [24] Wu D H, Zhao P H, Liu Y Q. Flame Retardant Property of Novel

(上接第 98 页)