

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.01.019

隧道封堵用RPUF宏观性能的温时影响

邢明志^{1,2}, 赵守田¹, 马炜婷¹, 张北辰¹, 汪存东², 付一政², 张彤¹, 张彦飞²

(1. 核生化灾害防护化学全国重点实验室, 北京 102205; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要: 针对矿井隧道应急抢险工程对快速固化、高强度、宽温域适应性材料的迫切需求, 系统研究了硬质聚氨酯泡沫(RPUF)在不同反应温度(5、20、35、45、60 °C)和固化时间(0.5、2、4、12、24 h)条件下的综合性能。通过采用高羟值聚醚多元醇、苯酐聚酯多元醇和聚合物多元醇构建的复合多元醇体系, 成功制备出兼具快速固化、高力学强度和良好温度适应性的RPUF材料。研究表明, RPUF压缩强度随固化时间的增加呈现规律性增长, 在12 h后趋于稳定。在20 °C条件下, 中部区域压缩强度从0.5 h的222.16 kPa增长至12 h的252.40 kPa (增幅13.6%), 12~24 h期间仅增长1.2%, 表明12 h已基本完成主要固化过程。RPUF材料的强度沿垂直方向呈现“下部>中部>上部”分布规律, 其中中部区域泡孔结构最为均匀规整, 平均孔径为237 μm, 单位面积泡孔数为 $19.58 \times 10^6/\text{m}^2$, 泡孔形态以规则六边形为主, 最能代表材料整体性能。反应温度对RPUF材料性能具有决定性影响。在20~35 °C范围内, RPUF表现出最优综合性能, 压缩强度最高达255.50 kPa, 泡孔结构均匀致密; 5 °C低温导致泡孔粗大(平均孔径321 μm)且存在缺陷, RPUF压缩强度降至195.74 kPa; 45 °C以上高温使发泡与凝胶反应失衡, 60 °C时平均孔径达383 μm, RPUF压缩强度降至197.18 kPa。温度对反应速率影响显著, 从5 °C升至60 °C, 反应时间从112.44 s缩短至31.22 s, 降幅达72.2%。在5~60 °C宽温域内, RPUF均在12 h左右基本完成固化, 其中5 °C条件下固化12 h压缩强度达其24 h(固化时间)强度的96.2%, 60 °C条件下固化4 h压缩强度达其24 h强度的97.9%。本研究明确了RPUF在矿井应急封堵中的最优工艺参数: 反应温度20~35 °C, 固化时间12 h, 可确保RPUF获得最佳的泡孔结构和力学性能。

关键词: 硬质聚氨酯泡沫; 反应温度; 压缩强度; 固化时间; 泡孔结构; 微观尺寸

中图分类号: TQ328.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)01-0150-08

Temperature-Time effects on macro-micro properties of RPUF for tunnel sealing

XING Mingzhi^{1,2}, ZHAO Shoutian¹, MA Weiting¹, ZHANG Beichen¹, WANG Cundong², FU Yizheng², ZHANG Tong¹, ZHANG Yanfei²

(1. State Key Laboratory of Chemistry for NBC Hazards Protection, Beijing 102205, China;

2. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: To address the urgent need for rapidly curing, high-strength, and wide-temperature-adaptive materials in mine tunnel emergency rescue operations, the comprehensive properties of rigid polyurethane foam (RPUF) under different reaction temperatures (5, 20, 35, 45, 60 °C) and curing times (0.5, 2, 4, 12, 24 h) were systematically investigated. A composite polyol system comprising high-hydroxyl-value polyether polyol, phthalic anhydride-based polyester polyol and polymer polyol was employed to successfully prepare RPUF materials that combine rapid curing, high mechanical strength and excellent temperature adaptability. The results demonstrate that the compressive strength of RPUF increases regularly with curing time and stabilizes after 12 h. At 20 °C, the compressive strength in the central region of RPUF increases from 222.16 kPa at 0.5 h to 252.40 kPa at 12 h with an increase of 13.6%, and increases by only 1.2% during the period of 12 to 24 hours, indicating that the main curing process is essentially completed within 12 h. RPUF material exhibits a strength distribution pattern of "lower part > middle part > upper part" along the vertical direction. The central region of RPUF displays the most uniform and regular cellular structure, with an average pore size of 237 μm, the number of cells per unit area of $19.58 \times 10^6/\text{m}^2$, the foam structure mainly composed of regular hexagons, which

通信作者: 赵守田, 博士, 副研究员, 主要从事功能材料制备与应用研究; 张彦飞, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事复合材料的成型工艺与加工研究

收稿日期: 2025-10-25

引用格式: 邢明志, 赵守田, 马炜婷, 等. 隧道封堵用RPUF宏观性能的温时影响[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(1): 150-157.

XING Mingzhi, ZHAO Shoutian, MA Weiting, et al. Temperature-Time effects on macro-micro properties of RPUF for tunnel sealing[J].

Engineering Plastics Application, 2026, 54(1): 150-157.

mostly represents the material's overall performance. Reaction temperature exerts a decisive influence on RPUF material properties. Within 20–35 °C range, RPUF demonstrates optimal comprehensive performance, with a compressive strength of 255.50 kPa and a uniform and dense cellular structure. The low temperature of 5 °C resulted in large pores diameters (with an average diameter of 321 μm) and defects, reducing compressive strength to 195.74 kPa. Temperatures above 45 °C cause an imbalance in the foaming and gelation reaction. At 60 °C, the average pore size reaches 383 μm and compressive strength of RPUF decreases to 197.18 kPa. Temperature significantly affects reaction rate, with reaction time shortening from 112.44 s at 5 °C to 31.22 s at 60 °C, representing a 72.2% reduction. At temperatures ranging from 5 °C to 60 °C, RPUF is basically fully cured within approximately 12 hours. The compressive strength after 12 hours of curing at 5 °C and 4 hours of curing at 60 °C reach 96.2% and 97.9% of their 24-hour (curing time) strength. This study establishes the optimal processing parameters for RPUF in mine emergency sealing applications are a reaction temperature of 20–35 °C and a curing time of 12 h, which ensure optimal cellular structure and mechanical performance for RPUF materials.

Keywords: rigid polyurethane foam ; reaction temperature ; compressive strength ; curing time ; cellular structure ; micro-structural dimension

在矿井隧道工程中,对高冒区、巷帮及隅角等局部区域实施快速充填封堵,是提升应急响应与抢险救灾能力的关键措施之一^[1-4]。聚氨酯泡沫材料因其可快速固化、高膨胀性、强黏结力以及良好的环境适应性,已成为封堵加固与应急处治领域的核心材料。其中,硬质聚氨酯泡沫(RPUF)作为一类常用的有机工程材料,具备密度低、质地轻、耐久性好、导热系数低和力学性能优良^[5]等优点,在我国已广泛应用于局部域填充工程^[6-7]。然而,矿井隧道内环境复杂、实际温度波动显著,当前用于矿井隧道快速封堵的RPUF材料多在室温(约20 °C)条件下使用,针对其他温度条件下的性能研究仍较为缺乏。

Kim等^[8]研究了环境温度和发泡剂含量对聚氨酯泡沫塑料发泡性能的影响。研究表明,环境温度升高会相应提高材料和模具的温度,从而增强聚合物分子的反应活性与碰撞频率。同时,反应体系的热散失减少,导致内部温度更高,进而加快了聚合与发泡速率,最终形成更多或体积更大的微孔结构。Oppon等^[9]发现预热温度显著影响聚氨酯泡沫性能。研究表明,提高温度可大幅缩短发泡时间,但会降低拉伸强度和压缩强度;同时,温度变化会调控泡沫微观结构,在20~60 °C聚氨酯泡沫孔隙率增大而密度减小,超过60 °C后则呈相反趋势。实际应用中需根据强度要求与生产效率权衡优化预热温度。Horak等^[10]、颜熹琳等^[11]、董全霄等^[12]通过实验测试了不同密度RPUF材料在不同温度下压缩强度和拉伸强度的变化规律,结果表明,温度升高导致强度和模量的损失。随着温度的降低,泡沫材料的模量和屈服强度有增大的趋势,弹性应变增大,屈服阶跃缩短,塑性变形减小。上述研究共同证

实,温度是影响聚氨酯泡沫性能的关键因素之一^[13-16],不同温度条件下其性能往往存在明显差异。

现有研究多集中于RPUF的常规力学性能,而针对反应时间和固化时间的研究较少,但要将RPUF用于矿井隧道应急,反应时间和固化时间的影响巨大。反应时间指RPUF从混合至表面不黏所经历的时段,直接决定了RPUF能否实现快速成型与封堵,是影响应急响应效率的首要指标;固化时间则关系到泡沫强度的发展速率,由于RPUF常作为基层材料,需在较短时间内具备足够强度以承载后续铺设的快硬混凝土等面层结构,因此其固化速度直接制约整体修复进度。

为满足矿井隧道应急封堵对泡沫强度、反应速度及温度适应性的严苛需求,本研究采用复合多元醇体系进行配方设计:高羟值聚醚快速构建高交联密度泡沫结构,提供初始强度与支撑;苯酐聚酯凭借苯环与酯键增强泡沫的力学性能、耐温性与韧性,以应对井下温度波动并防止脆裂^[17];聚合物多元醇作为物理改性剂,其内含苯乙烯-丙烯腈共聚物微粒可显著提高泡沫硬度与压缩强度,同时优化成本。三者协同使RPUF兼具快速固化、高强支撑与耐温稳定等综合性能。在此基础上,为验证该配方在矿井隧道温度波动环境下的适应性,系统考察了反应温度(5、20、35、45、60 °C)与固化时间(0.5、2、4、12、24 h)对RPUF工程性能的影响规律,最终确定其最佳工艺参数,确保满足快速发泡与高效封填的工程需求。

1 实验部分

1.1 主要原材料

蔗糖聚醚多元醇:4110,羟值(440±30) mgKOH/

g,江苏钟山化工有限公司;

苯酐聚酯多元醇:SKR-315B,羟值(315±15) mgKOH/g,山东恒久大富新材料有限公司;

聚合物多元醇(POP):羟值(25±2) mgKOH/g,句容宁武新材料有限公司;

四溴苯酐二醇:PHT4-DIOL,羟值260 mgKOH/g,潍坊鑫洋化工有限公司;

三乙烯二胺:A-33,美国空气化工产品有限公司;

双(二甲氨基乙基)醚:A-1,美国空气化工产品有限公司;

二月桂酸二丁基锡(DBDTL):T-12,美国空气化工产品有限公司;

硅油:江苏美思德化学股份有限公司;

蒸馏水:北京屈臣氏蒸馏水有限公司;

氢氟醚(HFC):沸点>55℃,上海锐一环保科技有限公司;

多亚甲基多苯基多异氰酸酯:5288,异氰酸酯(NCO)质量分数30%,上海亨斯迈聚氨酯有限公司。

1.2 主要仪器及设备

砂磨分散搅拌多用机:SFJ-400,上海现代环境工程技术股份有限公司;

高低温(交变)试验箱:BPHJ-060B,上海一恒科学仪器有限公司;

微机控制电子万能试验机:FBS-5kNS,厦门市弗布斯检测设备有限公司;

电子天平:Xs 2002,南通沃特环保科技有限公司;

泡沫裁切组件:北京中航科电测控技术股份有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):5000X,国仪量子技术(合肥)股份有限公司。

1.3 试样制备

将各类多元醇、阻燃剂四溴苯酐二醇、催化剂三乙烯二胺、DBDTL等以及发泡剂HFC和表面活性剂硅油按照表1混合,以500 r/min高速搅拌30 min,使物料充分混合均匀,制得A组分。根据式(1)计算A组分的羟值 Q 为335 mgKOH/g。

$$Q = \frac{\sum(m_i \times Q_i)}{\sum m_i} \quad (1)$$

式中: Q 为A组分羟值; m_i 为各含羟值原料的质量份数; Q_i 为各原料羟值; $\sum m_i$ 为所有原料的质量份数总和。

B组分为多亚甲基多苯基多异氰酸酯5288。为得出B组分的所需用量,通过式(2)、(3)计算^[18]。

每份多元醇所需NCO的质量份 m_{-OH} 的计算公式见式(2)。

$$m_{-OH} = \frac{(1 \times Q)}{56100} \times \frac{42}{0.30} = 0.0025Q \quad (2)$$

式中:0.30和42分别为B组分中的NCO质量分数和摩尔质量。

每份水所需NCO的质量份 m_w 的计算公式见式(3)。

$$m_w = \frac{1}{18.02} \times \frac{2 \times 42}{0.30} = 15.54 \quad (3)$$

式中:18.02是水的分子量,2是一个水分子所消耗的—NCO的个数。

最终得出A与B组分理论质量比为1:0.98。鉴于工程施工的便利性需求,最终将实际应用的质量比取整为1:1。RPUF的制备采用一步法,并且整个实验过程在高低温试验箱中进行,以精确控制环境温度。将A组分与B组分混合,以2000 r/min搅拌5~10 s后注入模具使其自由发泡。记录自由发泡过程中从开始搅拌至RPUF表面不黏的这段时间为RPUF的反应时间。

表1 硬质聚氨酯泡沫A组分配方

Tab. 1 Formulation of component A for rigid polyurethane foam phr

Raw material	Parts
Polyether polyol-4110	300
Phthalic anhydride polyester polyol-315B	300
POP	60
Tetrabromophthalic anhydride diol	90
Triethylenediamine	3.6
Bis (dimethylaminoethyl) ether	2.4
DBDTL	2
Silicone oil	15
Distilled water	16
HFC	107

RPUF样品达到预定固化时间后脱模,参考GB/T 8813-2020,采用切割组件,制备尺寸为60 mm×60 mm×50 mm的试样。

1.4 测试与表征

(1)压缩强度按GB/T 8813-2020测试,试验速度为5 mm/min。

(2)密度按GB/T 6343-2009测试,试样尺寸为60 mm×60 mm×50 mm,各测5块试样。

(3)采用SEM对RPUF的断面泡孔结构与形貌进行表征。样品经液氮淬冷脆断以获得平整断面,

随后进行喷金处理以增强其导电性,最后利用SEM在70倍放大倍数下观察其微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 固化时间和取样位置对RPUF的性能影响

不同固化时间的影响试验在同一条件下进行,所以RPUF的反应时间与密度相差不大,因此主要分析不同固化时间和垂直高度位置对RPUF压缩强度的影响,见表2。图1为RPUF垂直高度取样位置图。

表2 不同固化时间下RPUF试样各部位的压缩强度
Tab. 2 Compressive strength of different specimen sections tested at different curing times

Cure time/ h	Compressive strength of top/ kPa	Compressive strength of middle/ kPa	Compressive strength of bottom/ kPa
0.5	199.71	222.16	230.82
2.0	214.58	222.97	231.38
4.0	218.08	228.87	239.15
12.0	224.71	252.40	267.56
24.0	225.43	255.50	273.24

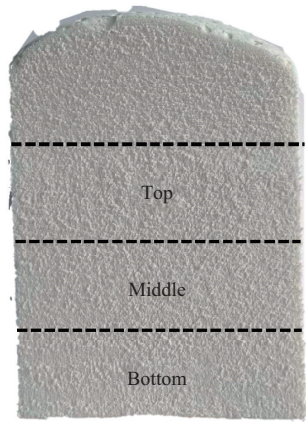


图1 RPUF垂直高度取样位置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of sampling locations on RPUF vertical cross-section

由表2可知,RPUF的上、中、下三个部位的压缩强度都随着固化时间的延长而呈现出增强的趋势。这表明固化时间是影响聚氨酯泡沫压缩强度的关键因素,充足的固化时间能确保RPUF材料的强度达到最大值。对于RPUF不同固化阶段的压缩强度变化分析可知,在固化前期(比如从0.5 h到12.0 h),各部位压缩强度增长相对较快;而到了固化后期(比如从12.0 h到24.0 h),压缩强度增长速率有所放缓。以RPUF下部为例,从0.5 h到12.0 h压缩强度从230.82 kPa增长到267.56 kPa,增长了15.92%;从12.0 h到24.0 h,压缩强度从267.56 kPa增长到273.24 kPa,仅增长了2.12%。这一现象说

明,在固化前期,固化交联反应较为活跃,聚氨酯泡沫的分子链能够快速地进行交联,从而使强度提升迅速。随着固化时间的进一步延长,固化交联反应逐渐趋于平稳,分子链的交联程度接近饱和,强度增长也因此逐渐变缓,趋近于一个相对稳定的状态,这表明RPUF在20℃条件下12 h左右已经接近完全固化。

在相同固化时间条件下,RPUF普遍表现出沿垂直方向压缩强度分布的不均匀性,即下部区域的压缩强度普遍高于中部和上部。例如,在固化0.5 h时,下部压缩强度为230.82 kPa,分别较中部(222.16 kPa)和上部(199.71 kPa)高出3.90%和15.58%;当固化时间延长至24.0 h,该差异进一步增大,下部强度达到273.24 kPa,分别比中部(255.50 kPa)和上部(225.43 kPa)高6.94%和21.21%,呈现出“下部>中部>上部”的强度分布趋势。由此可见,RPUF的取样位置对其最终性能具有决定性影响。为确定能够准确反映材料整体性能的高度区域,本研究进一步结合SEM对20℃条件下RPUF试样上、中、下三个区域的泡孔结构进行微观形貌观察,结果如图2所示。SEM图像显示,沿垂直方向不同位置的泡孔结构存在显著差异,该微观结构的不均匀性直接影响了材料的密度与力学强度等关键性能。

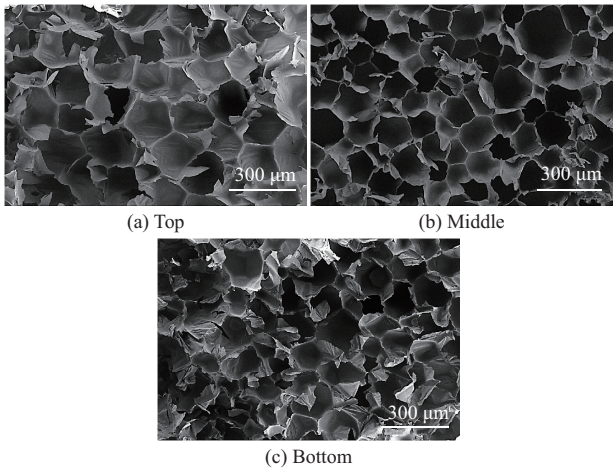


图2 RPUF三部位的断面泡孔结构
Fig. 2 Fracture surface cell structure from three sections of RPUF

表3 RPUF三个部位平均孔径、单位面积泡孔数及密度
Tab. 3 Average cell size, number of cell per unit area and density at three locations of RPUF

Section	Mean pore diameter/ μm	Number of cells per unit area/ $(\times 10^6 \text{ m}^{-2})$	Density/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$
Top	283	12.52	35.3
Middle	237	19.58	35.9
Bottom	192	28.31	36.5

利用 Image-Pro-Plus 软件对图 2 中三部位的断面泡孔结构进行测量与计算,得到 RPUF 的泡孔直径和单位面积泡孔数,见表 3。结合图 2 分析可知,上部 RPUF 的泡孔结构致密性最差,但泡孔均匀性较高,存在少量超大泡孔,形貌特性以多边形为主,少部分为圆形;中部的泡孔均匀性高,尺寸一致性最佳,形貌特性多呈现为以六边形为主导的规则多边形;下部虽然平均孔径较小但是孔径均匀性最差,边缘区域泡孔塌陷/融合,多呈现出不规则多边形。

密度是影响聚氨酯性能和特性的重要参数,密度会影响聚氨酯的吸水性、力学性能、形态以及热稳定性^[19-20]。表 3 数据显示,RPUF 的密度随 RPUF 垂直高度的上升而逐渐降低。这主要源于固化初期(液态向凝胶态转变阶段)的重力沉降效应,随着体系流动性的降低,重力作用引发的组分重排,使得下部区域结构更为密实且聚合物基体交联密度更高。同时,持续的重力作用使下部泡孔受挤压变形,形成不规则的多边形形态,并引发孔壁破裂。破裂的孔壁在固化过程中相互粘连,最终形成局部增厚增强骨架。在上述多重因素的协同作用下共同赋予了该区域最优的压缩强度。与此同时,反应生成及挥发的发泡剂气体(如 CO_2)向上部扩散,致使该区域气体含量升高、泡孔内压增大,进而促使泡孔扩张、尺寸增大,最终造成上部密度降低。此类定向的物质迁移,导致了上、下部区域在物质分布与泡孔尺寸上均匀性较差,故而无法作为理想的研究对象。而中部区域在组成与密度分布上更为均匀,受重力沉降与气体上逸的影响较小;其泡孔结构完整性良好,形态规则、尺寸分布集中,能够更好地反映材料的理想特性。因此,后续研究将主要针对 RPUF 中部区域展开。

2.2 反应温度对 RPUF 宏观性能的影响

温度是调控 RPUF 泡孔结构的核心参数之一,其通过影响化学反应速率、发泡剂行为及相分离过程等多个环节,综合决定泡孔的大小、分布、形态及稳定性^[21]。本研究选取中间部位作为测试区域,重点探究该部位在不同温度条件下,RPUF 泡孔结构与力学性能之间的关联规律。

图 3 是不同温度条件下 RPUF 中间部分的泡孔结构,从图 3 可以明显看出 RPUF 的泡孔结构以多边形为主,少部分呈现圆形,孔壁有较多褶皱。表 4

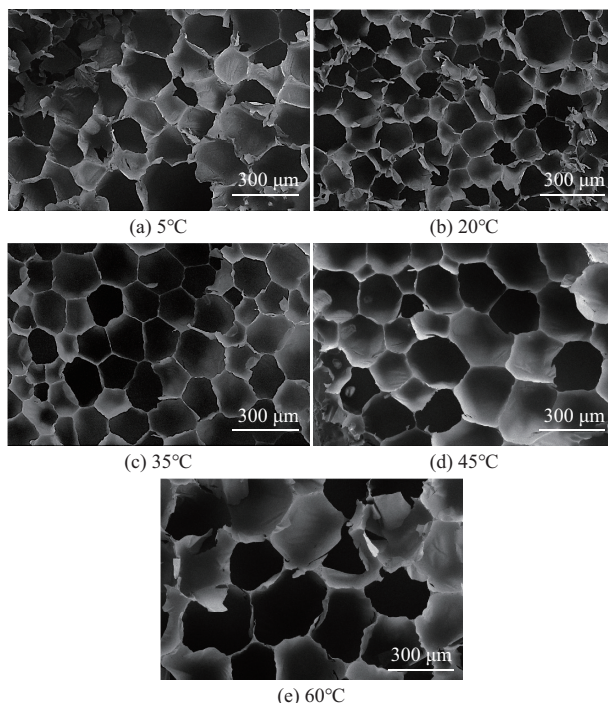


图 3 不同反应温度下 RPUF 的断面泡孔结构的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photos of fracture surface cell structure of RPUF at different reaction temperatures

为不同反应温度下 RPUF 平均孔径和单位面积泡孔数。由表 4 可知,在 5 °C 条件下,RPUF 平均孔径为 321 μm ,单位面积泡孔数为 $8.37 \times 10^6/\text{m}^2$,泡孔致密性极差,存在超大泡孔,形貌特性以多边形为主,存在严重破裂结构和大量开孔;35 °C 时 RPUF 的平均孔径为 280 μm ,单位面积泡孔数为 $12.76 \times 10^6/\text{m}^2$,泡孔致密性较好,依旧存在少量超大泡孔,尺寸一致性较好,形貌特性多呈现以六边形为主导的规则多边形;45 °C 时 RPUF 的平均孔径为 313 μm ,均匀性最佳,呈现规则多边形,泡孔尺寸较大,存在少量小泡孔,致密性较差;60 °C 时 RPUF 的平均孔径为 383 μm ,单位面积泡孔数为 $6.82 \times 10^6/\text{m}^2$,泡孔粗大,致密性最差,多呈现出不规则多边形并有大量超大泡孔和破裂结构。

图 4 为不同温度条件下 RPUF 的密度与压缩强

表 4 不同反应温度下 RPUF 平均孔径和单位面积泡孔数

Tab. 4 Average cell size and cell number per unit area of RPUF at different reaction temperatures

Reaction temperature/°C	Mean pore diameter/ μm	Number of cells per unit area/ $(\times 10^6 \text{ m}^{-2})$
5	321	8.37
20	237	19.58
35	280	12.76
45	313	11.45
60	383	6.82

度的关系。由图4可见,温度对RPUF的密度与力学强度具有显著影响。随着温度升高,泡沫密度呈现先降低后升高的趋势,而压缩强度呈现先升高后降低的趋势,压缩强度在室温(20℃)附近达到最大值。

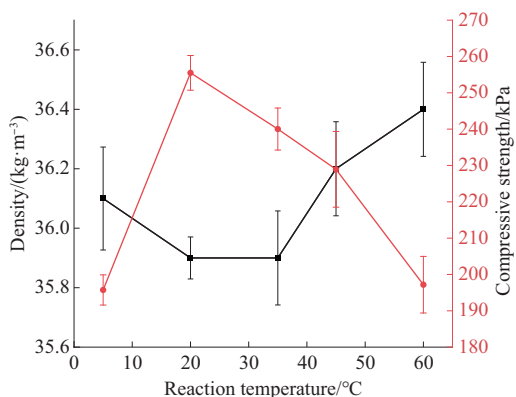


图4 不同反应温度下RPUF的密度与压缩强度

Fig. 4 Density and compressive strength of RPUF at different reaction temperatures

由图4可知,在5~35℃区间,泡沫密度随温度升高由36.1 kg/m³降至35.9 kg/m³。这主要是因为升温加快了异氰酸酯(—NCO)与多元醇羟基(—OH)的反应速率,使反应更为充分。该过程释放出更多热量,进而加速发泡反应,导致泡沫膨胀加剧、泡孔尺寸增大,最终致使密度下降。在20~35℃区间,泡沫表现出最优的压缩强度,分别为255.50 kPa和240.04 kPa。该温度范围是多元醇与异氰酸酯反应的理想条件,有助于凝胶反应与发泡反应达到动态平衡,从而有效抑制气泡合并,形成更细化、分布更均匀的泡孔结构。发泡更为充分,密度略有下降,最终在孔结构与孔壁厚度的协同优化下,力学性能

显著提升。所以在RPUF用于快速封堵矿井隧道局部区域应急处理上,尽量将A、B组分的温度控制在20~35℃内,以获得最佳封堵效果。

在5℃的低温条件下,—NCO与—OH反应缓慢,CO₂释放迟滞,体系温升不足,导致物理发泡剂释放延迟、成核点减少。气体总量不变但气泡数量较少,使单个气泡生长更大,形成平均孔径更大、分布更宽的不均匀泡孔结构。粗大泡孔及存在缺陷(如开孔、裂缝)的孔壁成为应力集中点,导致压缩强度降至195.74 kPa,并使材料变脆。低温还延缓凝胶反应,气泡壁强度不足,难以承受持续产生的CO₂压力,易发生破裂、导致开孔率升高。此外,物料黏度增大、流动性差、混合效率降低,可能引发局部反应不均,造成表面皱缩、酥脆或内部空腔等问题。

当温度升至45~60℃区间,RPUF密度随温度上升而增大至36.2 kg/m³和36.4 kg/m³,但压缩强度下降至197.18 kPa。原因在于高温使低沸点物理发泡剂在反应开始前部分挥发,导致发泡膨胀率降低,泡沫密度升高。温度进一步上升会打破发泡反应与凝胶反应间的动力学平衡:发泡速率远高于凝胶速率,气体迅速生成并积聚,而分子链尚未形成足够强度的泡壁以包裹气体,致使气泡壁破裂、小气泡合并为粗孔,甚至整体结构坍塌。同时,聚氨酯发泡为强放热过程,内部热量积聚可使温度远超材料分解极限,导致泡沫中心黄化、脆化,严重损害力学性能。图5为不同温度下RPUF泡孔形成原理示意图。

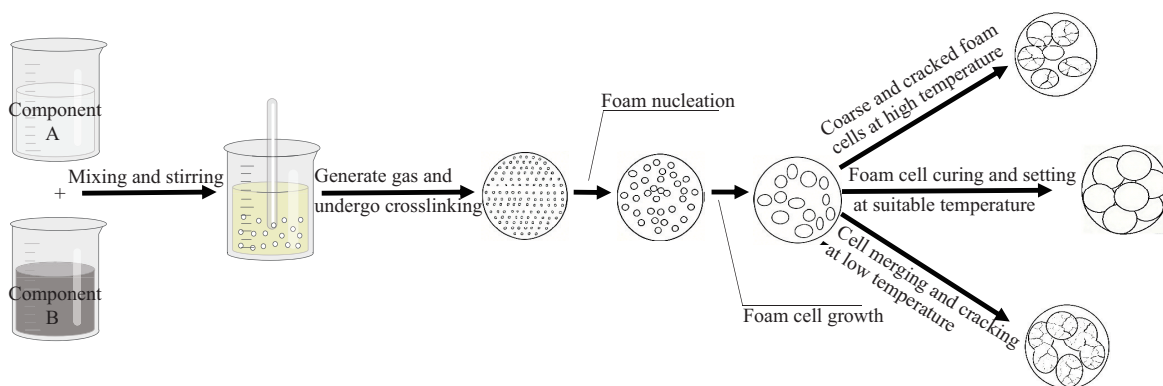


图5 不同温度下RPUF泡孔形成原理示意图

Fig5 Schematic illustrating mechanism of cell formation in RPUF at different temperatures

2.3 反应温度对RPUF反应时间和固化时间的影响

影响

图6为不同温度下RPUF材料反应时间的变化

规律。由图6可知,随着温度的不断升高,RPUF的反应速度显著加快,反应时间显著缩短。当温度为5、20、35、45、60℃时,RPUF材料反应时间分别为112.44、85.62、61.22、50.31、31.22 s。反应温度从5℃升至60℃时,反应时间降幅达72.2%。这是由于温度急剧升高会大幅提升泡沫内部聚合物分子的活性,加快了分子之间的反应速度。随着分子运动加快,RPUF的发泡反应与固化交联反应速率也同步提升,最终使得整体反应过程明显加速。综上所述,该配方在测试温度范围内表现出较短的反应时间和较快的发泡速度,满足矿井隧道快速封堵的工况需求。

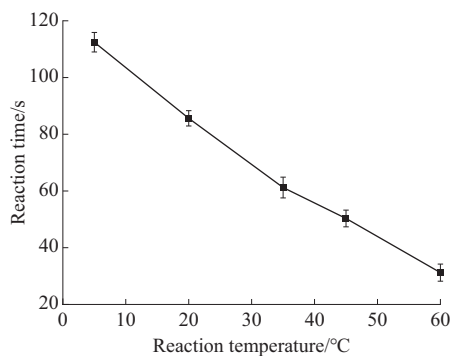


图6 不同温度下RPUF反应时间的变化

Fig. 6 Variation in reaction time of RPUF at different temperatures

为确定RPUF在5~60℃内均能完全固化的共同时间,实验选取了5℃与60℃两个边界温度进行研究。基于20℃下12 h基本固化的前期结论,实验将围绕12 h前后选取时间点,以精确界定该宽温域内的最小保证固化时间。表5为RPUF在不同反应温度与固化时间下的压缩强度。

根据表5数据可知,固化温度对RPUF的固化动力学行为具有显著影响。在5℃的低温条件下,尽管固化反应最为缓慢,但材料在固化12 h时的压缩强度已达到其24 h最终强度的96.2%,表明在此阶段已基本完成主体固化过程。相比之下,在60℃的高温条件下,反应速率最快,样品在4 h时的压缩强度即达到24 h强度的97.9%,已接近其峰值性能;而在后续12 h至24 h区间内,强度增长幅度进一步收窄,未超过2.1%,反映出固化反应已趋于完全。综上,反应温度在5~60℃范围内,RPUF在12 h左右均基本固化完全,可进行后续施工。

3 结论

(1) RPUF不同位置的压缩强度呈现出“下>中>上”分布趋势,其中中部区域泡孔结构完整性良好,

表5 RPUF在不同反应温度与固化时间下的压缩强度

Tab. 5 Compressive strength of RPUF at different temperature and curing time

Cure time/h	Compressive strength at 5 °C/ kPa	Compressive strength at 20 °C/ kPa	Compressive strength at 60 °C/ kPa
4.0	105.522	228.87	193.19
12.0	187.27	252.40	194.15
24.0	194.74	255.50	197.42

形态规则、尺寸分布集中,能更好地代表材料本质,因此被选为后续研究的重点对象。

(2)当反应温度处于20~35℃时,凝胶与发泡反应达成动态平衡,有助于形成规则、致密的六边形泡孔结构,从而使RPUF获得优异的压缩强度(240.04~255.50 kPa)。反之,温度过低(如5℃)将导致泡孔粗大、破裂,强度显著下降;温度过高(如45~60℃)则会引发发泡剂损失与反应失衡,造成结构粗化或坍塌,同样损害力学性能。因此,将A、B组分的温度严格控制在此区间是达到最佳封堵效果的关键。

(3)反应温度从5℃升高至60℃,RPUF的反应时间由112.44 s缩短至31.22 s,反应速度明显加快。即使在低温区该配方也表现出快速的反应速度,表明该配方满足矿井隧道快速封堵的工况需求。

(4)在5~60℃范围内,RPUF的压缩强度都随固化时间延长而增强,但增长到12 h后急剧放缓,其压缩强度均可达到最终强度的96%以上,可认定材料已基本固化,满足后续施工的强度要求。

(5)矿井隧道快速封堵用RPUF应将反应温度控制在20~35℃内,并固化至少12 h,以保证RPUF对隧道局部区域的封堵效果达到最佳。

参考文献

- [1] 金永飞,李传省,程明. 发泡水泥固化充填材料的研究及应用[J]. 煤矿安全,2020,51(6):37-42.
JIN Yongfei, LI Chuansheng, CHENG Ming. Study and application of foamed cement solidified filling materials[J]. Safety in Coal Mines, 2020, 51(6):37-42.
- [2] 金永飞,晏立,张典,等. 矿用防灭火发泡水泥固化充填材料优化配比研究[J]. 安全与环境学报,2020,20(5):1 743-1 751.
JIN Yongfei, YAN Li, ZHANG Dian, et al. On proportionality optimization of curing filling for mining fire extinguishing foamed cement material[J]. Journal of Safety and Environment, 2020, 20(5):1 743-1 751.
- [3] 宋先明,王振平,彭云川,等. 矿用硬质聚氨酯材料应用性能研究[J]. 当代化工研究,2023(6):43-45.
SONG Xianming, WANG Zhenping, PENG Yunchuan, et al. Study

- on the influence of properties of mineral hard polyurethane materials[J]. *Modern Chemical Research*, 2023(6):43–45.
- [4] 霍雷敏. 基于聚氨酯泡沫的煤矿采空区贯通面封堵材料试验研究[J]. *现代矿业*, 2022, 38(11):203–206.
- HUO Leimin. Experimental study on plugging material of coal mine goaf penetration face based on polyurethane foam[J]. *Modern Mining*, 2022, 38(11):203–206.
- [5] 王琮皓, 刘高喜. 隧道用玻璃纤维增强聚氨酯发泡材料的制备及性能[J]. *合成纤维*, 2024, 53(12):68–70.
- WANG Conghao, LIU Gaoxi. Preparation and properties of glass fiber reinforced polyurethane foam material for tunnel[J]. *Synthetic Fiber in China*, 2024, 53(12):68–70.
- [6] 蔡顺枝. 隧道加固用聚氨酯复合注浆材料制备及性能试验分析[J]. *粘接*, 2023, 50(3):114–117.
- CAI Shunzhi. Preparation and property analysis of polyurethane/cement based grouting material in tunnel grouting reinforcement[J]. *Adhesion*, 2023, 50(3):114–117.
- [7] 李琬晶. 隧道围岩用阻燃复合填充材料的配制及性能研究[D]. 大连:大连交通大学, 2025.
- LI Wan Jing. Study on preparation and properties of flame-retardant composite filling material for tunnel surrounding rock[D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2025.
- [8] KIM H S, YOUN J. A study on foaming characteristics of polyurethane depending on environmental temperature and blowing agent content[J]. *Transactions of Materials Processing*, 2009. DOI: 10.5228/KSP2009.18.3.256.
- [9] OPPON C, HACKNEY P M, SHYHA I, et al. Effect of varying mixing ratios and pre-heat temperature on the mechanical properties of polyurethane (PU) foam[J]. *Procedia Engineering*, 2015, 132:701–708.
- [10] HORAK Z, DVORAK K, ZARYBNICKA L, et al. Experimental measurements of mechanical properties of PUR foam used for testing medical devices and instruments depending on temperature, density and strain rate[J]. *Materials*, 2020, 13(20). DOI: 10.3390/ma13204560.
- [11] 颜熹琳, 周筱雨, 温茂萍, 等. 多因素加速老化对硬质聚氨酯泡沫塑料压缩力学性能的影响研究[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(9):56–58.
- YAN Xilin, ZHOU Xiaoyu, WEN Maoping, et al. Study on the effect of multi-stress accelerated aging on compressive mechanical properties of rigid polyurethane foam[J]. *New Chemical Materials*, 2012, 40(9):56–58.
- [12] 董全霄, 李书明, 郑新国, 等. 温度对聚氨酯固化材料力学性能的影响[J]. *中国塑料*, 2018, 32(9):36–41.
- DONG Quanyao, LI Shuming, ZHENG Xinguo, et al. Effect of temperature on mechanical properties of polyurethane solidifying system[J]. *China Plastics*, 2018, 32(9):36–41.
- [13] 张晨, 肖定侃, 张俊, 等. 反应温度和时间对硬质聚氨酯泡沫性能的影响[J]. *化工新型材料*, 2025, 53(9):107–111, 116.
- ZHANG Chen, XIAO Dingkan, ZHANG Jun, et al. Effect of reaction temperature and time on the properties of rigid polyurethane foam[J]. *New Chemical Materials*, 2025, 53(9):107–111, 116.
- [14] WANG J, ZHANG C X, DENG Y, et al. A review of research on the effect of temperature on the properties of polyurethane foams[J]. *Polymers*, 2022, 14(21). DOI:10.3390/polym14214586.
- [15] 侯捷, 程五一, 于嘉, 等. 高温下聚氨酯封堵材料的烟气分析及安全性评价[J]. *工程爆破*, 2017, 23(3):32–36.
- HOU Jie, CHENG Wuyi, YU Jia, et al. Flue gas analysis and safety evaluation of polyurethane blocking materials in blasting high temperature[J]. *Engineering Blasting*, 2017, 23(3):32–36.
- [16] 芦武刚, 王钧. 温度和湿度对聚醚型聚氨酯固化质量的影响[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2013(2):28–33.
- LU Wugang, WANG Jun. Influences of temperature and humidity on polyether-based polyurethane curing quality[J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composites*, 2013(2):28–33.
- [17] 王永峰, 周正权, 刘贺, 等. 多元醇种类和用量对聚酯型聚氨酯泡沫的影响[J]. *合成材料老化与应用*, 2019, 48(2):43–46.
- WANG Yongfeng, ZHOU Zhengquan, LIU He, et al. Effect of polyol's type and dosage on polyester polyurethane foam[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2019, 48(2):43–46.
- [18] 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2012.
- LIU Yijun. Polyurethane resin and its applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [19] YEAP P I, YUHANA N Y, FARIZ S, et al. Temperature on the mechanical, thermal and barrier property of polyurethane[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, 943(1). DOI:10.1088/1757-899X/943/1/012017.
- [20] SHIVAKUMAR N D, DEB A. Dependence of the mechanical properties of rigid PU foam on density[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2022, 41(9/10):355–363.
- [21] 王静. 聚氨酯多孔材料的制备及其增强机理研究[D]. 天津:天津科技大学, 2024.
- WANG Jing. Study on preparation and reinforcement mechanism of polyurethane porous materials[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2024.