

催化剂对聚氨酯泡沫塑料浇注工艺及性能的影响

马晓静 杨汝平 赵建设 熊春晓

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 通过调整催化剂三乙烯二胺溶液和二月桂酸二丁基锡的用量进行浇注试验。结果表明,室温浇注泡沫塑料的性能(密度、压缩强度、闭孔率、拉伸强度、热导率、等效热导率、线胀系数)与低温浇注泡沫塑料的性能相当,实现了聚氨酯泡沫塑料的室温浇注。

关键词 三乙烯二胺溶液,二月桂酸二丁基锡,等效热导率

Influence of Catalyst on Manufacturing Process and Properties of Polyurethane Plastic Foam

Ma Xiaojing Yang Ruping Zhao Jianshe Xiong chunxiao

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Pouring experiments were conducted by adjusting the dosage of TEDA solution and DBTL in the rigid polyurethane plastic foam pouring formulation. The properties of two kinds of plastic foams manufactured at the material temperature of room temperature and 5°C were compared. The mechanical properties, closed cell proportion, liner expansion coefficient and thermal conductivity have the equal values at room temperature and 5°C. So the pouring process at the material temperature of RT is feasible.

Key words TEDA solution, DBTL, Effective thermal conductivity

0 引言

聚氨酯泡沫塑料具有密度低、热导率小的特点,被广泛用作绝热材料。在航天领域,俄罗斯能源号、质子号、美国航天飞机外贮箱等型号的液氢贮箱及输送管路系统均采用聚氨酯泡沫塑料绝热^[1-3]。

泡沫塑料的成型工艺主要有喷涂和浇注两种。喷涂工艺适合大面积施工,多用于大型箱体的绝热;浇注工艺施工灵活方便,多用于小型工件或小面积的施工,如输送管路绝热、局部绝热以及绝热结构的修复等。现我国用于超低温绝热的泡沫塑料的浇注工艺以手工操作为主,原材料温度要求控制在2-5°C,使用冰箱降温。因原材料温度远低于通常的环境温度,在没有降温设备的施工场合,特别是局部绝热及绝热结构修复等现场施工时,一般采用冰块或液氮降温,使用中存在料温难以按工艺要求准确控制的问题,不便于施工。

实现低温绝热用泡沫塑料的常温浇注,原材料按比例配制后即可使用,可以避免降温操作带来的不便,改善施工工艺性,但常温浇注的泡沫塑料性能需满足低温绝热的需要。本文主要研究催化剂用量对聚氨酯泡沫塑料浇注工艺及性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

组合聚醚(A组分),自制;

多亚甲基多苯基异氰酸酯(B组分),PM-2010,烟台万华聚氨酯股份有限公司;

三乙烯二胺溶液,自制;

二月桂酸二丁基锡,天津化学试剂一厂。

1.2 试样制备

将配置好的A组分物料与B组分物料按一定比例混合,搅拌均匀后倒入自制模具中进行发泡,待泡沫塑料长定后按规定时间放置后脱模。

1.3 性能测试

密度按 GB/T 6343—95 测试,使用 JD100-2 电子天平,试样尺寸 100 mm×120 mm×30 mm;

闭孔率参照 ASTM D 6226—98,使用 AccuPyc 1330 闭孔率测试仪,试样尺寸 30 mm×30 mm×50 mm;

压缩强度按 GJB1585A—2004 测试,使用 WD40025 万能材料试验机,试样尺寸 $\Phi 25$ mm×20 mm;

拉伸性能按 GB9641—88 测试,使用 MTS sintech 65/G 测试仪,试样为平板式哑铃型;

热导率按 GJB328—87 测试,使用护热式平板热

收稿日期:2010-12-15

作者简介:马晓静,1985年出生,本科,主要从事低温绝热用泡沫塑料的研究。E-mail: maxj8585@live.cn

导仪,试样尺寸 $\Phi 60$ mm \times 7 mm;

线胀系数按 GJB1875—94 测试,使用石英示差膨胀计,试样尺寸 20 mm \times 20 mm \times 50 mm;

等效热导率使用稳态径向热流法进行,试验导管尺寸 $\Phi 140$ mm \times 2 m。

2 结果与讨论

2.1 配方调整

浇注料需降温的主要原因是室温下反应速率太快,操作时间(即乳白时间)太短,A、B 组份混合后在浇注到施工位置之前即开始发泡,导致无法在实际施工中使用;降低物料温度可以减缓反应速率,保证适当的乳白时间,通常控制在 35–50 s。

控制反应速率,除控制物料温度外,还可以通过调整催化剂用量实现。用于硬质聚氨酯泡沫塑料的催化剂主要有叔胺类催化剂和锡类催化剂,叔胺催化异氰酸酯和水以及多元醇的反应,锡类主要催化异氰酸酯与多元醇的反应;用于低温绝热的浇注型聚氨酯使用三乙二胺溶液和二二月桂酸二丁基锡为催化剂。

泡沫塑料配方及催化剂用量调整见表 1。

物料温度用恒温水槽控制。试验时,在 1 L 搪瓷杯中按比例称取各组份物料后,用钻床以 2 020 r/min 转速搅拌混合 10 s,然后将物料浇注入 $\Phi 210$ mm \times 200 mm 模具中,以秒表测试乳白时间和长定时间。

表 1 泡沫塑料浇注配方试验范围

Tab. 1 Experiment range of PU plastic foam formulation

组分	材料	配比(质量份)
	组合聚醚	230
A 组分	三乙二胺溶液	0–5
	二二月桂酸二丁基锡	0–0.5
B 组分	PM-2010	NCO 指数 1.1

2.1.1 低温浇注

通过调整催化剂用量来控制反应速率,首先需要掌握两种催化剂的催化能力。在反应速率较慢时,更容易比较两种催化剂的差别,提高试验的有效性。料温 5℃ 时的试验结果见表 2。

表 2 料温 5℃ 时不同催化剂用量下的反应速率

Tab. 2 Reaction speed of different catalyst dosage at 5℃

催化剂用量/质量份		乳白时间 /s	长定时间 /s
三乙二胺 溶液	二二月桂酸 二丁基锡		
1.0	0.2	42	63
2.0	0.2	32	49
3.0	0.2	27	39
4.0	0.2	21	32
1.5	0.2	39	56
1.5	0.3	31	42
1.5	0.4	25	33
1.5	0.6	18	25
1.5	0.2	39	57
1.5	0.3	30	42
3.0	0.2	30	44
3.0	0.3	23	33

可以看出,随催化剂用量增加,乳白、长定时间缩短,反应速率明显加快;0.1 份二二月桂酸二丁基锡对乳白时间的影响相当于 1.0–1.5 份三乙二胺溶液。因此,为保证足够的操作时间,必须严格控制二二月桂酸二丁基锡用量。

根据表 2 和操作时间的要求,料温 5℃ 时催化剂用量范围选取三乙二胺溶液 1–2 份,二二月桂酸二丁基锡 0.2–0.3 份。

2.1.2 室温浇注

在室温 15 和 25℃ 下的浇注试验结果见表 3、表 4。可以看出,在 15–25℃,通过调整催化剂用量,可以控制乳白时间在 35–50 s。

表 3 料温 25℃ 时不同催化剂用量下的反应速率

Tab. 3 Reaction speed of different catalyst dosage at 25℃

催化剂用量/质量份		乳白时间 /s	长定时间 /s
三乙二胺 溶液	二二月桂酸 二丁基锡		
0.2	0.01	59	105
0.2	0.02	50	87
0.3	0.02	48	90
0.3	0.03	47	78
0.3	0.05	40	70
0.3	0.10	36	58
0.5	0.03	43	70
0.5	0.05	40	66
0.5	0.08	37	56
0.5	0.10	35	52
0.8	0.05	39	60
0.8	0.08	35	54
0.8	0.10	31	47
1	0.05	38	53
1	0.08	33	45
1	0.10	30	41

表 4 料温 15℃ 时不同催化剂用量下的反应速率

Tab. 4 Reaction speed of different catalyst dosage at 15℃

催化剂用量/质量份		乳白时间 /s	长定时间 /s
三乙二胺 溶液	二二月桂酸 二丁基锡		
1	0.10	50	71
1	0.15	44	57
1	0.20	37	49
1.5	0.10	43	62
1.5	0.125	40	55
1.5	0.15	38	52
1.5	0.20	32	46
2	0.10	37	55
2	0.15	31	43

聚氨酯泡沫塑料成型过程包含发泡剂的气化发泡过程和液态树脂体系的交联固化过程,在泡沫塑料生长过程中,受泡孔内的气体压力变化与泡孔壁弹性变化的影响,泡孔结构处于动态平衡状态;泡孔内气压取决于孔径和温度,泡孔壁强度则主要受反应速率和温度影响,因此,反应体系的温升速率直接影响最终获得的泡孔结构。

温升速率取决于放热和散热速率的平衡。放热速率主要与材料体系和反应速率有关,散热速率则与原材料与环境的温差、施工表面的温度和材质有关。

试验中发现,反应速率越慢、长定时间越长,泡沫越粗大,两种催化剂中,二月桂酸二丁基锡比三乙烯二胺溶液对泡孔直径影响更明显,可能与二月桂酸二丁基锡主要催化凝胶反应有关。对于绝热使用的泡沫,为避免可能的泡孔内对流传热方式,泡孔越小越好。因此,在操作时间满足使用需要的情况下,应尽量增加二月桂酸二丁基锡的用量。综合考虑乳白时间 35-50 s 的操作要求和泡沫塑料外观,不同温度下泡沫塑料配方中催化剂的用量范围见表 5。

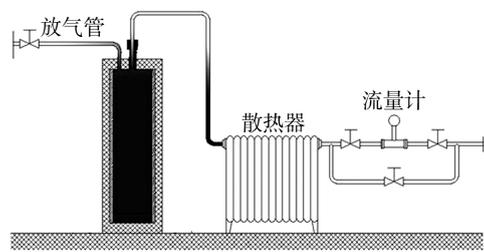
表 6 泡沫塑料性能测试结果
Tab. 6 PU plastic foam properties

物料温度/℃	催化剂用量/质量份		反应速率/s		泡沫塑料性能						
	三乙烯二胺溶液	二月桂酸二丁基锡	乳白时间	长定时间	密度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	压缩强度/MPa	闭孔率/%	拉伸强度(RT)/MPa	拉伸强度(LN_2)/MPa	伸长率(RT)/%	伸长率(LN_2)/%
5	1.5	0.2	39	56	42.7	0.440	97.6	0.282	0.168	6.83	1.35
15	1.5	0.13	40	53	43.9	0.556	96.6	0.319	0.162	7.98	1.22
25	0.5	0.05	40	66	42.9	0.444	97.4	0.269	0.162	6.40	1.45
热导率/ $\text{mW}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$			线胀系数/ 10^{-6}K^{-1}								
冰点		液氮	RT 至 -50℃		RT 至 -100℃		RT 至 -150℃		RT 至 -196℃		
25.3		13.0	169		133		109		92.5		
25.7		10.0	164		123		100		84.1		
25.8		12.9	164		127		105		87.9		

可以看出,在不同温度下浇注的泡沫塑料性能无明显差异,料温变化引起的催化剂用量变化对泡沫塑料用作低温绝热材料影响不大。

2.2 等效热导率

对 $\Phi 140\text{ mm}\times 2\text{ m}$ 的铝管以 5、25℃ 配方制作绝热结构,进行等效热导率测试^[4]。原理见图 1。



测试装置原理流程图

图 1 等效热导率测试原理图^[4]

Fig. 1 Measuring theory of effective thermal conductivity

试验中,在垂直放置的试验导管中加注液氮(-196℃),待导管内外壁达到稳态传热后计算液氮的蒸发量,通过数学处理,消除液氮液面变化对测试结果的影响,即可得到试验导管的等效热导率。

试验导管内、外壁温度用铂电阻温度计测量;氮气流量采用水平放置的涡轮流量计测量,并实时测量流量计入口的氮气温度,计算得到液氮的质量蒸发率,结果见表 7。可以看出,25℃ 浇注的导管等效热导率与 5℃ 浇注的导管处于相同水平。

表 5 泡沫塑料浇注配方调整范围

Tab. 5 Adjusting range of PU plastic foam formulation

组分	材料	配比/质量份		
		5℃	15℃	25℃
A 组分	组合聚醚	230	230	230
	三乙烯二胺溶液	1-2	1-2	0.3-0.8
	二月桂酸二丁基锡	0.2-0.3	0.1-0.2	0.05-0.10
B 组分	PM-2010	NCO 指数 1.1		

试验在 20℃ 左右进行时,在不同的环境条件下,散热速率变化较大,料温与环境温度相差较大,实际使用时的散热速率会小于试验条件下的散热速率,需要根据实际情况进行适当调整。

制备的典型泡沫塑料性能见表 6。

表 7 试验导管绝热结构等效热导率测试结果

Tab. 7 Effective thermal conductivity of test-pipeline thermal insulation system

物料温度/℃	外壁平均温度/℃	内壁平均温度/℃	环境温度/℃	环境湿度/%	有效热导率/ $\text{mW}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$
5	10.4	-199.5	23	42	15.3
25	10.8	-199.6	23	42	14.9

3 结论

(1) 通过调整三乙烯二胺溶液和二月桂酸二丁基锡的用量,可以实现泡沫塑料室温浇注,改善浇注的工艺性。

(2) 室温浇注的泡沫塑料性能与低温浇注的处于相同水平。料温 5 和 25℃ 浇注的试验导管在液氮温度下的等效热导率相当。

参考文献

- [1] 王鸿奎,杨汝平. CZ-3 系列运载火箭三子级推进剂箱体外绝热结构材料工艺成就与展望[J]. 导弹与航天运载技术,2003(1):31
- [2] 霍玉钉. 俄罗斯喷涂发泡技术[J]. 宇航材料工艺,1996(4):56
- [3] Thermal Protection System. Space shuttle external tank (Lightweight model)[M]. Martin Marietta Corporation, E-45811. April, 1984
- [4] 吴娟. 发泡绝热液氮传输管道绝热层导热系数的测量[J]. 低温工程,2008(4):42-46

(编辑 李洪泉)