

HCFC-141b 型聚氨酯泡沫塑料耐环境性能

尤洁¹ 杜宇² 杨汝平¹ 马晓静¹ 潘桢³

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 中国人民解放军驻二八三厂军事代表室,北京 100854)

(3 北京宇航系统工程研究所,北京 100076)

文 摘 对比分析经历模拟特定环境的环境交变试验、盐雾试验、加速老化试验和太阳辐射试验前后泡沫塑料的压缩强度、闭孔率、线胀系数和热导率等性能。结果表明,HCFC-141b 型聚氨酯泡沫塑料经历环境老化后,压缩强度和热导率增加,线胀系数减小,闭孔率略有增加,热导率增加。太阳辐照试验对泡沫性能影响最大,试样 SD-4 压缩强度提高 32%,闭孔率先增加后减少,线胀系数降低 19%,热导率升高 30%。

关键词 聚氨酯泡沫塑料,HCFC-141b,环境试验

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.05.008

Environmental Resistance of HCFC-141b Blowing Polyurethane Plastic Foam

YOU Jie¹ DU Yu² YANG Ruping¹ MA Xiaojing¹ PAN Zhen²

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

(2 China Academy of Launch Vehicle Technology Systems Engineering Division, Beijing 100076)

(3 Beijing Institute of Astronautical Systems Engineering, Beijing 100076)

Abstract In this paper, wet-hot cycling test, salt-fog test, accelerated aging test and solar radiation test were designed to simulate three special environments to test the performance change of HCFC-141b blowing polyurethane plastic foam. Compressive strength, closed cell proportion, liner expansion coefficient and thermal conductivity were tested before and after environment tests. The results indicate that after the three special environment tests HCFC-141b blowing polyurethane plastic foam have higher compressive strength and thermal conductivity, smaller liner expansion coefficient and equivalent closed cell proportion. Solar radiation test on properties of foam effect maximum. Compressive strength of sample SD-4 increased by 32%, and obturator first increased and then decreased, linear expansion coefficient decreased by 19%, the thermal conductivity increased 30%.

Key words Polyurethane plastic foam, HCFC-141b, Environment test

0 引言

新一代运载火箭采用无污染的液氢/液氧和液氧/航空煤油推进剂,低温燃料液氢、液氧贮箱外需作绝热防护^[1]。在 CZ-3A 系列三子级推进剂箱体外绝热结构中采用氟利昂(CFC-11)为发泡剂的聚氨酯泡沫塑料作为绝热材料^[2],但 CFC-11 对大气臭氧层具有破坏性作用,我国已于 2010 年全面停止生产 CFC-11^[3]。新一代运载火箭低温贮箱绝热材料选用 HCFC-141b 代替 CFC-11 作为发泡剂。本文针对三种特定环境,通过加速老化试验,考核了 HCFC-141b 型聚氨酯泡沫塑料的耐环境性能。

1 试验

1.1 原材料

多亚甲基多异氰酸酯(PM-2010),万华化学集团股份有限公司;三氯乙基磷酸酯(TCEP),杭州蓝湖化工有限公司;Ⅲ型阻燃聚醚,江苏钟山化工有限公司;聚醚多元醇(N-403),江苏金栖聚氨酯有限公司;一氟二氯乙烷(HCFC-141b),常熟三爱富氟化工有限公司。

1.2 设备

HYGROS1200℃ 温湿度交变试验箱,意大利 AN-

GELANTONI 公司;DCTC 1200P 盐雾老化试验箱,意大利 ANGELANTONI 公司;美国 ATLAS 公司 Suntest XLS 设备。

1.3 聚氨酯泡沫塑料制备

机器人高压自动喷涂工艺制备聚氨酯泡沫塑料,密度 40 kg/m^3 。

1.4 环境试验

1.4.1 试验条件

环境试验条件见表 1。

表 1 环境试验条件

Tab.1 Environmental parameters

环境	温度/℃	相对湿度/%	盐雾/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	太阳辐照强 度/ $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$	贮存时 间/d
1 [#]	-20 ~ 50	≥95	5	-	30
2 [#]	20±5	≤70	-	-	365
3 [#]	-20 ~ 50	-	-	1120	30

1.4.2 温湿度交变试验^[4]

参照 GJB150—86,温湿度交变试验条件见表 2。

表 2 温湿度交变试验条件

Tab.2 Environment test cycle parameters

试验	试验条件
高温	50℃,48 h
低温	-20℃,24 h
温度冲击	50 ~ -20℃,温度保持时间:1 h 温度转换时间:<5 min;冲击次数:3 次
湿热循环	高温阶段:50℃;湿度:≥95% 低温阶段:30℃;湿度:≥95%

此项试验分为两组,其中前三项试验完成后,湿热循环试验分 10 和 30 d 两个周期进行,分别记为 JB-10、JB-30。

1.4.3 盐雾试验

参照 GJB150—86,对泡沫塑料进行耐盐雾试验,试验条件为:35℃,盐溶液浓度为 $(5\pm 1)\%$,pH 值为 6.5 ~ 7.2,盐雾沉降率为 $1 \sim 2 \text{ mL}/80\text{cm}^2\cdot\text{h}$,连续喷雾。试验分 48 和 96 h 两个周期进行,分别记为 YW-2、YW-4。

1.4.4 加速老化试验^[5-6]

依据泡沫塑料正常使用环境 2,采用恒定高温高湿加速老化试验,模拟正常环境中贮存一年泡沫老化情况。试验温度设定为 75℃;相对湿度设定 70%;根据 VanderHoff 规则,试验周期 30 d,并在加速老化试验 10 d 后取一组试样测试,分别记为 LH-10、LH-30。

1.4.5 太阳辐射试验

宇航材料工艺 <http://www.yhglgy.com> 2015 年 第 5 期

参照 GJB150—86,辐射强度 $120\pm 10\% \text{ W/m}^2$,环境温度 49℃。试验以 24 h 为一个周期,每个周期内连续辐照 20 h,停止 4 h。试验共 4 组,分别为照射 1、2、3、4 个周期,记为 SD-1、SD-2、SD-3、SD-4。

1.5 性能测试

压缩强度,GJB1585A—2004,WD40025 万能材料试验机,试样尺寸 $\Phi 25 \text{ mm}\times 20 \text{ mm}$;闭孔率,参照 ASTM D 6226—98,AccuPyc 1330 闭孔率测试仪,试样尺寸 $30 \text{ mm}\times 30 \text{ mm}\times 50 \text{ mm}$;线胀系数,GJB1875—94,石英示差膨胀计,试样尺寸 $20 \text{ mm}\times 20 \text{ mm}\times 50 \text{ mm}$;热导率,GJB328—87,护热式平板热导仪,试样尺寸 $\Phi 60 \text{ mm}\times 7 \text{ mm}$ 。

2 结果与分析

硬质聚氨酯泡沫塑料成型过程为 3 ~ 4 官能度的多元醇与平均官能度约 2.7 的异氰酸酯反应形成网状交联结构。喷涂成型工艺要求多元醇与异氰酸酯快速反应,通常在 40 s 左右完成从液态到固态的转变。由于反应时间短,众多的官能团不能充分反应,成型后的聚氨酯泡沫塑料分子链中仍存在部分活性基团;在存放环境的温度、湿度、光照等条件作用下,随时间增加,未反应的活性基团继续发生交联反应或氧化、分解等反应,导致泡沫塑料的性能和外观变化。

硬质聚氨酯泡沫塑料为多孔结构,闭孔率达到 90% 以上,刚刚成型的泡孔内充满发泡剂气体;由于泡孔内外气体种类和压力不同,存放过程中互相渗透,导致泡孔内的气体成分及比例逐渐变化,总的趋势是空气含量逐渐增加,发泡剂气体含量逐渐减少。

2.1 压缩强度、线胀系数及闭孔率

环境试验前后,聚氨酯塑料泡沫压缩强度、闭孔率、线胀系数性能变化如表 3 所示。泡沫塑料的力学性能、线胀系数主要受泡孔形状、泡孔壁厚度及刚性等影响较大,其中泡孔壁刚性取决于分子结构和交联密度。环境试验过程中,泡孔形状和泡孔壁厚度基本保持不变;但分子链上有残留的活性基团会继续发生反应,导致交联密度增加,泡孔壁刚性增加,增加的幅度与反应速度和反应时间成正比。因此,经过环境试验后,聚氨酯泡沫塑料压缩强度增加,线胀系数减小。残留活性基团的反应可能使一部分长定后未闭合的泡孔闭合,使得闭孔率略有变化。

分子链间活性基团的反应速度与分子链的活动能力和活性基团的反应活性有关,随环境温度的升高,分子链的活动能力和反应速度增加,相同老化时间下性能变化幅度较大。

从表 3 可以看出,试验条件下,环境温度、太阳辐射比贮存时间对交联密度的影响更大。75℃ 加速老化 10 d 后压缩强度增加 30%,线胀系数减小 21%,

而-20~50℃ 交变环境老化 30 d 后则分别变化 23% 和 17% ; 太阳辐射环境下的性能变化幅度与 75℃ 加速老化结果接近。随试样的老化, 闭孔率稍有增加。

盐雾环境下, 分子链上活性基团间的反应程度主要是随存放时间延长而增加, 盐雾介质本身不能促进

活性基团的反应, 与环境温度相比, 这种因存放时间引发的分子链间后反应较慢, 因此盐雾环境作用 48 与 96 h, 泡沫塑料压缩强度和线胀系数的变化幅度小于交变环境和加速老化。

表 3 试验前、后的聚氨酯泡沫塑料性能

Tab. 3 Polyurethane plastic foam properties before and after tests

试验	压缩强度/MPa		闭孔率/%		线胀系数/ $10^{-6} \cdot K^{-1}$				
	实测值	变化率/%	实测值	变化率/%	-50℃	-100℃	-150℃	-196℃	变化率/%
JB-10	0.329	20	95.2	-0.5	129	109	94	80	-13
JB-20	0.336	23	95.8	0.1	114	102	89	76	-17
YW-2	0.304	11	97.1	1.5	150	124	105	91	-1.1
YW-4	0.310	13	97.6	2.0	149	123	104	89	-3.3
LH-10	0.357	30	97.5	1.9	116	98	84	73	-21
LH-30	0.363	33	99.1	3.6	101	88	77	67	-27
SD-1	0.349	27	96.7	1	123	106	91	79	-14
SD-2	0.356	30	97.7	2	121	106	91	78	-15
SD-3	0.352	28	98.5	3	118	103	90	78	-16
SD-4	0.361	32	95.8	0	110	96	85	74	-19

2.2 热导率

环境试验前后, 聚氨酯泡沫塑料热导率变化情况如表 4 所示。

表 4 试验前、后的聚氨酯泡沫塑料热导率

Tab. 4 PU plastic foam thermal properties before and after test mW/(m·K)

试验	0℃ 热导率	变化率/%	-196℃ 热导率	变化率/%
JB-10	30.5	11.7	12.7	7.6
JB-20	30.0	9.9	12.4	5.1
YW-2	29.7	8.8	11.9	0.8
YW-4	30.2	10.6	12.2	3.4
LH-10	30.4	11.4	12.7	7.6
LH-30	30.7	12.5	12.5	5.9
SD-1	28.1	3	12.3	4
SD-2	28.3	4	14.3	21
SD-3	29.3	7	14.1	19
SD-4	29.3	7	15.3	30

泡沫塑料热导率由气体导热($\lambda_{\text{气体}}$)、固体导热($\lambda_{\text{固体}}$)和辐射导热($\lambda_{\text{辐射}}$)三部分组成。一般情况下, $\lambda_{\text{气体}}$ 占 50%、 $\lambda_{\text{固体}}$ 占 20%、 $\lambda_{\text{辐射}}$ 占 30%。^[2]

泡沫塑料成型后, 泡孔内充满热导率较低的发泡剂气体; 老化过程中, 空气向泡孔内扩散, 发泡剂气体向泡孔外扩散。常温下, HCFC-141b 气体热导率为 9.7 mW/(m·K); 空气热导率为 25.6 mW/(m·K), 随泡孔内空气分压的增加和发泡剂气体分压的减小,

泡沫塑料热导率升高; 当泡孔内外的气体扩散达到动态平衡后, 泡孔内的空气成分基本稳定。老化过程中热导率的变化趋势为初期增加幅度大, 随老化时间延长, 增加速度变缓, 直至基本稳定。

表 4 中, 交变环境、加速老化试验后热导率升高较多, 且试验 10 与 30 d 试样热导率相近。三种试验条件中, 交变环境和加速老化试验周期长, 温度高, 泡孔内外空气的相互扩散速度快, 因此热导率升高较多; 试验 10 和 30 d 后的热导率数值相近, 表明经过 10 d 的交变环境和加速老化试验后, 泡孔内外空气分压已基本达到平衡, 热导率增幅变缓。

表 4 中, 泡沫塑料经太阳辐射试验后, 冰点温区的热导率增幅不大, 但液氮温区的热导率增幅达到 20%~30%, 变化规律与表 5 数据差异明显。太阳辐射中含有大量的紫外线, 在加速泡沫后交联反应的同时, 易造成分子链断裂、降解, 泡孔壁局部强度变弱; 低温下, 泡孔内产生负压, 局部薄弱点的破裂, 破坏闭孔结构, 导致热导率大幅度上升。太阳辐射试验时间只有 4 d, 泡孔内的发泡剂气体含量变化不大, 所以冰点温度的热导率变化很小。

2.3 颜色变化

硬质聚氨酯泡沫塑料配方中, 多亚甲基多苯基异氰酸酯是主要原材料, 发泡过程的特性决定了成型后的泡沫塑料中含有较多未反应的异氰酸酯基团(-NCO)。-NCO 直接与苯环相连, 泡沫塑料多呈现淡黄色; 老化过程中, 在高温或强紫外环境下, 与苯环直

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第 5 期

接相连的-NCO 易氧化断裂,形成呈黄色的醌键,导致老化后的泡沫塑料颜色变黄。

在不同试验条件下泡沫塑料的颜色变化程度不同,表明不同环境下泡沫塑料的老化速度差别较大;颜色变化越大,老化速度越快。

3 结论

(1)以温湿度交变和盐雾试验模拟环境 1,加速老化试验模拟环境 2,太阳辐射试验模拟环境 3,试验后泡沫塑料压缩强度增加,线胀系数减小,闭孔率略有增加,热导率增加。

(2)环境温度、太阳辐射对泡沫塑料性能的影响大于盐雾环境。

(3)太阳辐照试验对泡沫性能影响最大,试样 SD-4 压缩强度提高 32%,闭孔率先增加后减少,线胀系数降低 19%,热导率升高 30%。作为低温绝热材料使用,泡沫塑料应尽量避免阳光直射。

参考文献

- [1] 李东,程堂明. 中国新一代运载火箭发展展望[J]. 中国工程科学,2006,8(11):33-38
- [2] 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与展望[J]. 导弹与航天运载技术,2003(1):31-35
- [3] 国家环保局. 人类共同的责任[M]. 北京:中国环境科学出版社,1993
- [4] Borman W F H. The effect of temperature and humidity on the long term performance of poly (butylene terephthalate) compounds[J]. Polym. Eng. Sci.,1982,22(14):883-887
- [5] 贾晨明. 硬质聚氨酯泡沫塑料老化试验及使用寿命预估方法[J]. 火药学,1995(2):30-34
- [6] 朱福海. 硬质聚氨酯泡沫塑料老化性能评价[J]. 合成材料老化与应用,1997(2):5-8

(编辑 吴坚)

(上接第 39 页)

- [2] Becker A, HüTtinger K. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon—V influence of reactor volume/deposition surface area ratio[J]. Carbon, 1998, 36(3): 225-232
- [3] ZHANG W, HüTtinger K. Densification of a 2D carbon fiber preform by isothermal, isobaric CVI; kinetics and carbon microstructure[J]. Carbon, 2003, 41(12): 2325-2337
- [4] Guellali m, Oberacker R, HOFFMANN M, et al. Textures of pyrolytic carbon formed in the chemical vapor infiltration of capillaries[J]. Carbon,2003,41(1):97-104
- [5] Beatty, CARLSEN F, COOK J. Pyrolytic-carbon coatings on ceramic fuel particles[J]. NUCL APPL,1965,1(6):560-566
- [6] SAVAGE G. Carbon-carbon composites[M]. Springer, 1993
- [7] 李新涛,赵高文,许正辉,等. 缝合结构 C/C 复合材料的制备及组织[J]. 宇航材料工艺,2011,41(1):58-60
- [8] 白瑞成,李贺军,付业伟,等. 预制体孔隙结构对炭/炭复合材料 ICVI 制备工艺的影响[J]. 炭素技术, 2005, 24(3): 24-27
- [9] ANTES J, HU Z, ZHANG W, et al. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon; VII. Confirmation of the influence of the substrate surface area/reactor volume

- ratio[J]. Carbon,1999,37(12):2031-2039
- [10] 张伟刚. 化学气相沉积:从烃类气体到固体碳[M]. 北京:科学出版社,2007
- [11] HU Z J, HÜTTINGER K J. Mechanisms of carbon deposition—a kinetic approach[J]. Carbon,2002,40(4):624-628
- [12] Vignoles G L, GOYH N CHE J-M, S BASTIAN P, et al. The film-boiling densification process for C/C composite fabrication; from local scale to overall optimization[J]. Chemical engineering science,2006,61(17):5636-5653
- [13] ZHANG W, HU Z, HüTtinger K. Chemical vapor infiltration of carbon fiber felt; optimization of densification and carbon microstructure[J]. Carbon,2002,40(14):2529-2545
- [14] HU Z,ZHANG W, HüTTINGER K, et al. Influence of pressure, temperature and surface area volume ratio on the texture of pyrolytic carbon deposited from methane[J]. Carbon,2003,41(4):749-758
- [15] Lieberman M, Pierson H. Effect of gas phase conditions on resultant matrix pyrocarbons in carbon/carbon composites [J]. Carbon,1974,12(3):233-241
- [16] Pierson h O, Lieberman M L. The chemical vapor deposition of carbon on carbon fibers[J]. Carbon,1975,13(3): 159-166

(编辑 吴坚)