

新燃料运输容器聚氨酯泡沫填充材料性能研究

李荣博¹, 刘晓强¹, 龚巍², 沈勇坚¹, 沈光耀¹, 苏有学³

(1.上海核工程研究设计院有限公司, 上海 200233; 2.复旦大学, 上海 200433;

3.陕西特种橡胶制品有限公司, 咸阳 712042)

摘要: **目的** 对新燃料运输容器聚氨酯泡沫填充材料进行性能测试、寿命预测, 验证其是否满足新燃料运输容器设计性能要求和使用寿命要求。**方法** 分别测试填充在新燃料运输容器不同区域的硬质聚氨酯泡沫的压缩性能、吸水性能、阻燃性能、隔热性能, 并利用热重分析方法研究硬质聚氨酯泡沫填充材料的热老化性能, 预测寿命。**结果** 根据测试结果, 研制的硬质聚氨酯泡沫能够满足新燃料运输容器填充材料的设计性能要求和使用寿命要求, 在最高正常使用温度 38 ℃ 条件下, 预测其寿命为 34 年。**结论** 在新燃料组件正常运输工况和事故运输工况条件下, 硬质聚氨酯泡沫填充材料均能对燃料组件起到良好的保护作用, 为实现新燃料运输容器国产化奠定了基础。

关键词: 新燃料; 运输容器; 硬质聚氨酯泡沫; 性能测试; 寿命预测

中图分类号: TB485.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)21-0010-05

Properties of Polyurethane Foam Filled in New Fuel Transport Cask

LI Rong-bo¹, LIU Xiao-qiang¹, GONG Yi², SHEN Yong-jian¹, SHEN Guang-yao¹, SU You-xue³

(1.Shanghai Nuclear Engineering Research & Design Institute Co., Ltd., Shanghai 200233, China; 2.Fudan University, Shanghai 200433, China; 3.Shaanxi Special Rubber Products Co., Ltd., Xianyang 712042, China)

ABSTRACT: The work aims to conduct performance test and life prediction on the polyurethane foam filled in new fuel transport cask, so as to verify whether it meets the requirements of design performance and lifetime of the new fuel transport cask. The compression performance, water absorption, flame retardation and thermal insulation of rigid polyurethane foam filled in different parts of the new fuel transport cask were respectively tested. The heat aging property of rigid polyurethane foam fillings was studied by means of thermogravimetric analysis to predict its lifetime. According to the test results, the rigid polyurethane foam developed could comply with the requirements of design performance and lifetime of the new fuel transport cask. It was predicted that the lifetime was 34 years at 38 ℃. Under the condition of normal and accident transportation, the rigid polyurethane foam fillings are capable of properly protecting the fuel assembly. It establishes foundation for the localization of manufacturing new fuel transport cask.

KEY WORDS: new fuel; transport cask; rigid polyurethane foam; performance test; life prediction

新燃料运输容器用于将新燃料组件由核燃料厂运输至核电站, 其主要功能是在运输过程中保护新燃料组件免受振动和冲击而损坏。在新燃料组件正常运输工况和高度跌落、火烧、水淹等事故运输工况条件下, 新燃料运输容器皆需具备防止新燃料组件损坏、确保放射性物品不发生泄漏并处在最佳慢化条件下等功能。

新燃料运输容器的性能很大程度上取决于容器中起防振、缓冲、隔热、耐火等作用的硬质聚氨酯泡沫填充材料^[1-4]。硬质聚氨酯泡沫是一种性能优良的材料, 密度低、强度高, 具有良好的尺寸稳定性和粘结性、较低的水分渗透性和吸水性、优异的隔热性, 被广泛用于缓冲材料、隔热材料、阻燃材料、绝缘材料等领域。这里对自主研制的硬质聚氨酯泡沫填充材

收稿日期: 2017-08-23

基金项目: 国家科技重大专项 (2017ZX06002004)

作者简介: 李荣博 (1991—), 男, 助理工程师, 主要研究方向为核电材料腐蚀与防护、非金属材料等。

料进行测试分析,同时对硬质聚氨酯泡沫填充材料老化寿命进行预测分析,以论证其满足新燃料运输容器设计性能要求和使用寿命要求。

1 硬质聚氨酯泡沫的试样制备和填充区域

新燃料运输容器聚氨酯泡沫填充材料采用一步法发泡工艺,通过将聚醚多元醇、异氰酸酯、发泡剂、阻燃剂等原料按一定比例进行混合,在一定的温度条件下,短时间内混合均匀,并分别按照测试要求制备相应规格的硬质聚氨酯泡沫试样。

新燃料运输容器由上部外壳、下部外壳、内壳组成,其外形结构见图 1,外壳主要用于燃料组件的碰撞保护及热防护,内壳主要用于在常规运输和操作过程中保护燃料组件以及在发生运输事故条件下限制燃料组件的移位。其中上部外壳和下部外壳各由一个不锈钢半圆型外壳、一层硬质聚氨酯泡沫以及一个不锈钢折板构成,不锈钢可提高结构强度并充当聚氨酯泡沫的保护层。新燃料运输容器横截面见图 2,硬质聚氨酯泡沫填充于上、下外壳夹层区域。

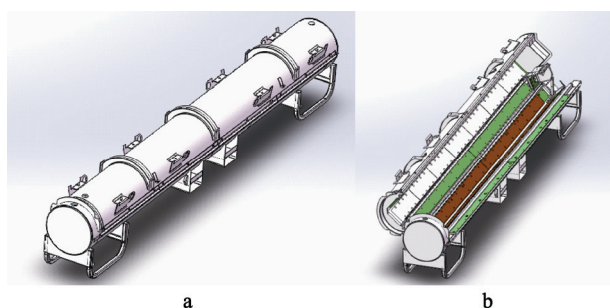


图 1 新燃料运输容器外形结构

Fig.1 External structure of new fuel transport cask

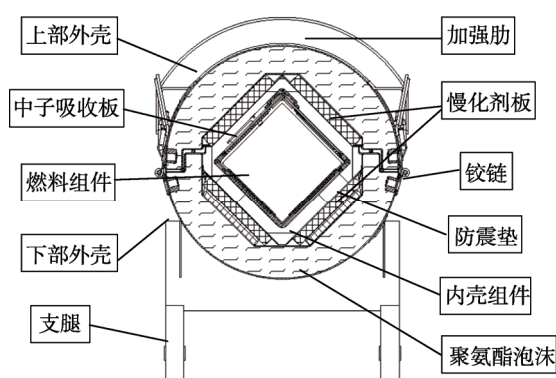


图 2 新燃料运输容器横截面

Fig.2 Diagram of cross-section of new fuel transport cask

上部外壳顶端及下部外壳末端设有独立的硬质聚氨酯泡沫缓冲垫,见图 3。与外壳夹层区域填充的中密度聚氨酯泡沫密度相比,缓冲垫由低密度聚氨酯泡沫制备,缓冲垫外侧填充高密度聚氨酯泡沫,以使运输容器外壳具有良好的耐冲击性能和隔热性能。

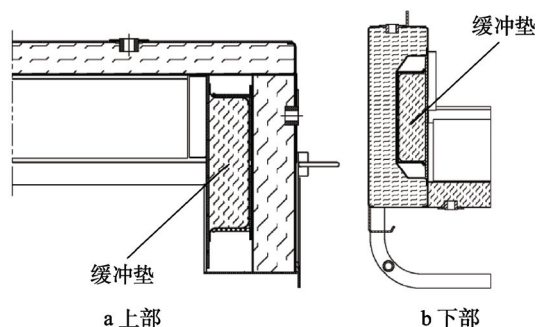


图 3 外壳缓冲垫

Fig.3 Cushions in external housing

2 性能测试和寿命评估

2.1 压缩性能

按照 GB/T 8813—2008《硬质泡沫塑料压缩性能的测定》方法进行测定,对高、中、低 3 种密度硬质聚氨酯泡沫分别制备试样,使用压缩试验机对试样垂直施加压力,将其压缩至原厚度 90%所需的压强 σ_{10} 为该试样的压缩强度,并记录其应力应变曲线。

2.2 吸水性能

按照 GB/T 8810《硬质泡沫塑料吸水率的测定》方法进行测定,通过分别测量 3 种密度的试样浸没在水下 50 mm、96 h 后的浮力,获得 3 种密度聚氨酯泡沫的吸水率以评价其吸水性能。

2.3 阻燃性能

按照 GB/T 8333—2008《硬质泡沫塑料燃烧性能试验方法垂直燃烧法》方法进行测定,分别将 3 种密度的硬质聚氨酯泡沫试样用本生灯点火 10 s,记录试样燃烧时的火焰高度、燃烧时间和残留质量分数以表征聚氨酯泡沫的阻燃性能。

2.4 隔热性能

按照 GB/T 10924—2008《绝热材料稳态热阻及有关特性的测定防护热板法》方法测定试样的导热系数,按照 GB/T 3140—2005《纤维增强塑料平均比热容试验方法》测定试样的比热容,根据测试得到的导热系数和比热容,评价硬质聚氨酯泡沫的隔热性能。

2.5 寿命评估

新燃料运输容器的设计使用寿命是 30 年,聚氨酯泡沫填充材料的使用寿命不能低于运输容器本体,且需要在新燃料运输容器使用期限内保持较好的性能,有必要对其进行老化寿命评估。现行老化实验分为两类,即自然老化试验和人工老化试验^[5]。由于自然老化试验耗时长、经济性差,因此目前采用人工加速老化试验,后续会实施自然老化试验进行留样观测,同时验证人工加速老化对使用寿命预测的可靠性。

聚氨酯泡沫材料的老化通常与外部使用环境密切相关,主要老化机理有热氧老化、光老化、水解及化学介质降解等。针对新燃料运输容器,硬质聚氨酯泡沫被密闭在钢制壳体内,且正常使用温度范围在 $-40\sim 38\text{ }^{\circ}\text{C}$,聚氨酯泡沫材料基本与外界环境隔绝,阻断了老化的外界环境影响因素。根据新燃料运输容器的实际运行工况,硬质聚氨酯泡沫的老化主要是热老化,采用热重分析(TGA)方法预测寿命是比较可靠且高效的热老化分析方法,因此利用TGA法^[6]分析硬质聚氨酯泡沫的热稳定性,对制备的硬质聚氨酯泡沫试样进行热老化性能研究,并采用活化能法对硬质聚氨酯泡沫填充材料进行寿命预测。

3 结果与讨论

3.1 压缩性能

3种密度硬质聚氨酯泡沫试样经测试得到的压缩强度结果见图4,在每种密度条件下,5个聚氨酯泡沫平行试样压缩强度接近。为保证新燃料运输容器具有较好的耐冲击性能,低密度、中密度、高密度硬质聚氨酯泡沫的压缩强度需分别限制在 $0.5\sim 2$ 、 $2\sim 4$ 、 $6\sim 10\text{ MPa}$ 范围内,根据测试结果,3种密度硬质聚氨酯泡沫测试结果均分别能够满足其在新燃料运输容器相应区域的压缩强度设计要求。从图4可以看出,硬质聚氨酯泡沫的压缩强度随密度的增加而提高。

3种密度聚氨酯泡沫在压缩过程中的应力应变曲线见图5,硬质聚氨酯泡沫的压碎强度也随密度增加而提高,主要是由于随着密度的增加,单位体积内硬质聚氨酯泡孔间隙体积减小及大孔数量减少^[7-8],泡孔更加均匀。

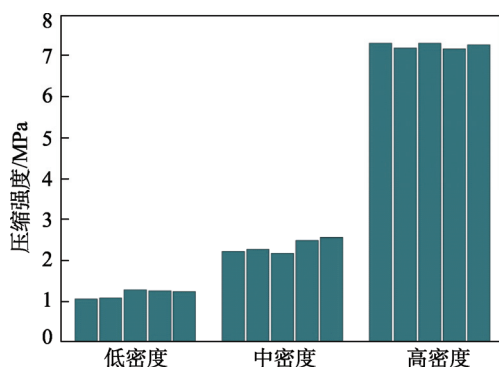


图4 3种密度硬质聚氨酯泡沫的压缩强度

Fig.4 Compressive strength of rigid polyurethane foam with three kinds of density

3.2 吸水性能

经测试得到高、中、低密度聚氨酯泡沫的体积吸水率分别为1.2%, 1.9%, 3.3%。3种密度硬质聚氨酯泡沫吸水率均分别能够满足相应的体积吸水率设计要求,较高密度的硬质聚氨酯泡沫吸水率较小。多孔

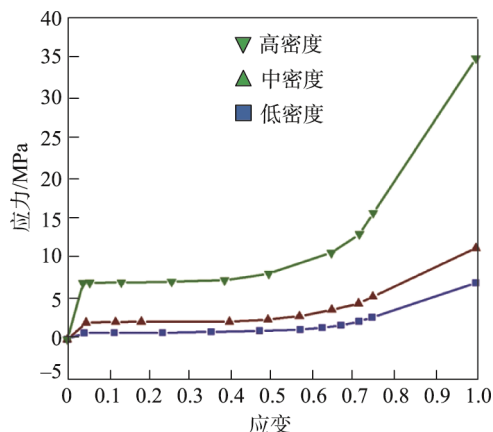


图5 3种密度硬质聚氨酯泡沫应力应变曲线

Fig.5 Stress-strain curve of rigid polyurethane foam with three kinds of density

材料的吸水性主要由单元泡孔的结构决定,主要受泡孔是否闭合、泡孔的尺寸稳定性、泡孔的致密均匀程度影响^[9-10],因此随着硬质聚氨酯泡沫密度增加,闭合泡孔越均匀致密,吸水率越小。

3.3 阻燃性能

由于硬质聚氨酯泡沫为多孔结构,分子链中含有比例较高的可燃烧的碳氢分子链段,未经阻燃处理的硬质聚氨酯泡沫通常归类为可燃材料,因此在制备时,需添加阻燃剂以获得较好的阻燃性^[11-13]。3种密度硬质聚氨酯泡沫试样燃烧性能测试结果见图6,由图6可知,3种硬质聚氨酯泡沫的平均燃烧熄灭时间均不超过2s,且相差不大,燃烧后平均残留质量分数均达到95%以上。低密度硬质聚氨酯泡沫试样在点火后平均火焰高度为100mm,高、中密度硬质聚氨酯泡沫试样平均火焰燃烧高度为0mm,表明硬质聚氨酯泡沫具有良好的阻燃性,能够在火烧事故运输工况条件下起到良好的阻燃作用。

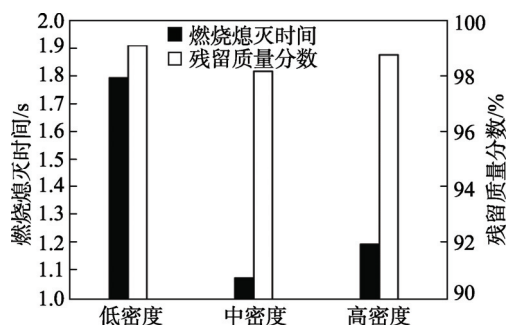


图6 3种密度硬质聚氨酯泡沫燃烧性能

Fig.6 Combustion behavior of rigid polyurethane foam with three kinds of density

3.4 隔热性能

硬质聚氨酯泡沫作为填充材料,保护慢化剂板免受外界高温的影响,进而保护新燃料组件。硬质聚氨酯泡沫的隔热性主要决定于聚氨酯泡沫密度、泡孔直

径、泡孔的闭孔率、泡孔内封闭气体的隔热性^[14—15]。3 种密度硬质聚氨酯泡沫的比热容和导热系数测试结果见图 7, 3 种密度的硬质聚氨酯泡沫比热容均达到 1 J/(g·K) 以上, 导热系数均不小于 0.03 W/(m·K), 比热容、导热系数均相差不大, 主要是因为 3 个区域硬质聚氨酯泡沫的密度相差不大, 隔热性能能够分别满足运输容器相应区域的隔热要求。

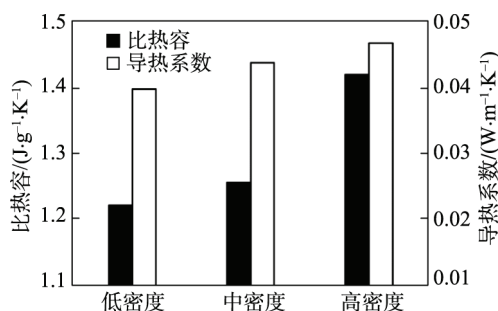


图 7 3 种密度硬质聚氨酯泡沫隔热性能

Fig.7 Thermal insulation of rigid polyurethane foam with three kinds of density

3.5 寿命预测

利用 TGA 方法, 测试获得硬质聚氨酯泡沫在不同升温速率条件下的 TGA 曲线, 见图 8。可以看出, 硬质聚氨酯泡沫在 150 °C 之前仅少量分解, 最大分解温度在 300 °C 左右, 说明其热老化性能优异。

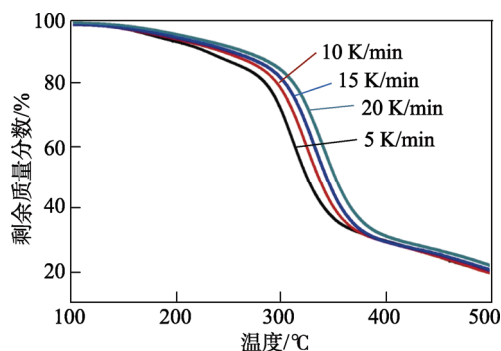


图 8 硬质聚氨酯泡沫的 TGA 曲线

Fig.8 TGA curve of rigid polyurethane foam

利用不同升温速率的 TGA 曲线, 在一定转化率下, 确定对应的不同温度, 然后按照升温速率的对数与绝对温度的倒数, 利用最小二乘法进行线性拟合, 求得活化能:

$$E = -(R/b) \times \Delta(\lg \beta) / \Delta(1/T) \quad (1)$$

式中: E 为活化能; R 为气体常数; b 为微分近似值; β 为升温速率; T 为热力学温度。

在转化率为 10% 的条件下, 不同升温速率对数和温度倒数的 Arrhenius 关系见图 9, 按照式 (1), 求得硬质聚氨酯泡沫的活化能为 104 892 J/mol。

利用热失重方法计算材料寿命:

$$\lg t_f = E / (2.303RT_f) + \lg [E / (R\beta)] - a \quad (2)$$

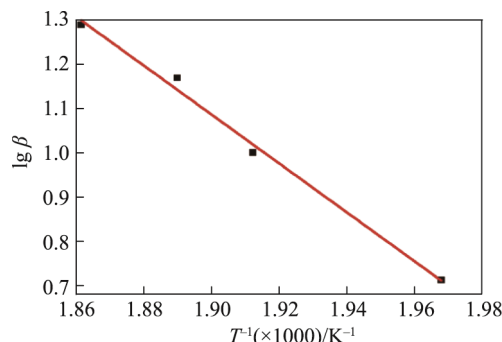


图 9 转化率为 10% 时升温速率和温度的 Arrhenius 关系
Fig.9 Arrhenius relation between heating rate and temperature with 10% conversion rate

式中: t_f 为估算热寿命; T_f 为失效温度; a 为积分近似值。

以最高使用温度 38 °C 进行保守计算, 按照上述公式求得, 该产品的贮存寿命约为 34 年, 满足 30 年的使用寿命要求。

4 结语

试验研制的硬质聚氨酯泡沫能够满足新燃料运输容器填充材料的设计性能要求。调节硬质聚氨酯泡沫泡孔尺寸、泡孔闭合率、泡孔致密均匀程度, 可改善硬质聚氨酯泡沫的压缩性能、吸水性能、隔热性能。利用人工加速老化试验, 采用 TGA 法研究硬质聚氨酯泡沫热老化性能, 初步预测硬质聚氨酯泡沫填充材料在 38 °C 条件下, 贮存寿命为 34 年, 在后续工作中会进行室内贮存自然老化试验以验证寿命预测的可靠性。

参考文献:

- [1] THIRUMAL M, KHASTGIR D, SINGHA N K, et al. Effect of Foam Density on the Properties of Water Blown Rigid Polyurethane Foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(3): 1810—1817.
- [2] SEO W J, JUNG H C, HYUN J C, et al. Mechanical, Morphological, and Thermal Properties of Rigid Polyurethane Foams Blown by Distilled Water[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(1): 12—21.
- [3] 杨荣, 乔红, 胡文田, 等. 反应型磷氮阻燃剂/可膨胀石墨复配阻燃聚氨酯泡沫[J]. 化工学报, 2016, 5(5): 2169—2175.
YANG Rong, QIAO Hong, HU Wen-tian, et al. Synthesis, Physical-mechanical Properties and Fire Behaviors of Polyurethane Foam with Reactive Flame Retardant and Expandable Graphite[J]. CIESC Journal, 2016, 5(5): 2169—2175.
- [4] 陈勇军, 李斌, 刘岚, 等. 阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料研究进展[J]. 塑料科技, 2012, 40(3): 103—109.
CHEN Yong-jun, LI Bin, LIU Lan, et al. Research

- Progress in Flame-retardant Rigid Polyurethane Foam[J]. *Plastics Science and Technology*, 2012, 40(3): 103—109.
- [5] 刘元俊, 吴立军, 贺传兰, 等. 硬质聚氨酯泡沫塑料贮存寿命预测研究[J]. *中国塑料*, 2005, 19(5): 87—90.
LIU Yuan-jun, WU Li-jun, HE Chuan-lan, et al. Study on the Prediction of Store Lifetime of Rigid Polyurethane Foams[J]. *China Plastics*, 2005, 19(5): 87—90.
- [6] LEWICKI J P, PIELICHOWSKI K, CROIX P T, et al. Thermal Degradation Studies of Polyurethane/POSS Nanohybrid Elastomers[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(6): 1099—1105.
- [7] 郑新国, 李书明, 曾志, 等. 表观密度对聚氨酯泡沫固化材料力学性能的影响[J]. *中国铁道科学*, 2015, 36(3): 12—16.
ZHENG Xin-guo, LI Shu-ming, ZENG Zhi, et al. Effect of Apparent on Mechanical Property of Polyurethane Foam Solidified Material[J]. *China Railway Science*, 2015, 36(3): 12—16.
- [8] 王伟力, 徐标. 硬质聚氨酯泡沫塑料力学性能与密度、增强剂含量的关系[J]. *工程塑料应用*, 2001, 29(8): 8—10.
WANG Wei-li, XU Biao. Relation of the Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foam with Its Density and Content of Its Reinforced Phase[J]. *Engineering Plastics Application*, 2001, 29(8): 8—10.
- [9] THIRUMAL M, KHAISTGIR D, SINGHA N K, et al. Mechanical, Morphological and Thermal Properties of Rigid Polyurethane Foam: Effect of the Fillers[J]. *Cellular Polymers*, 2007, 26(4): 245—259.
- [10] 糜婧, 谢松明, 杜建新, 等. 含磷阻燃剂对硬质聚氨酯泡沫塑料阻燃性能和力学性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(10): 64—67.
- MI Jing, XIE Song-ming, DU Jian-xin, et al. Flame Retardancy and Physical Properties of Rigid Polyurethane Foam Containing Phosphorus Flame Retardants[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2013, 29(10): 64—67.
- [11] PACIOREK-SADOWSKA J, CZUPRYŃSKI B, LISZOWSKA J. Fire-safe Polyurethanes Modified with New Antipyrène[J]. *Chemik*, 2012, 4: 297.
- [12] 温中印, 马宏明, 罗振扬. 硬质聚氨酯泡沫塑料阻燃研究进展[J]. *高分子通报*, 2014(7): 7—12.
WEN Zhong-yin, MA Hong-ming, LUO Zhen-yang. Review of Flame-retardant Rigid Polyurethane Foam[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2014(7): 7—12.
- [13] 袁才登, 曾海唤, 陈苏, 等. 无卤阻燃增强硬质聚氨酯泡沫塑料的研究[J]. *塑料工业*, 2014, 42(9): 118—121.
YUAN Cai-deng, ZENG Hai-huan, CHEN Su, et al. Study of Reinforced Rigid Polyurethane Foam with Halogen-free Flame Retardants[J]. *China Plastics Industry*, 2014, 42(9): 118—121.
- [14] THIRUMAL M, KHAISTGIR D, NANDO G B, et al. Halogen-free Flame Retardant PUF: Effect of Melamine Compounds on Mechanical, Thermal and Flame Retardant Properties[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(6): 1138—1145.
- [15] 杨加栋, 张晓灵, 吴文通, 等. 零 ODP 值发泡剂对硬质聚氨酯泡沫的泡孔结构和导热系数的影响[J]. *聚氨酯工业*, 2015, 30(1): 9—13.
YANG Jia-dong, ZHANG Xiao-ling, WU Wen-tong, et al. The Influence of Zero ODP Blowing Agent on Rigid Polyurethane Foam Cell Structure and Thermal Conductivity[J]. *Polyurethane Industry*, 2015, 30(1): 9—13.