

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.04.018

多场耦合作用下聚氨酯孔结构与热性能关系

丁杨¹,邓满宇¹,董晶亮²,王中平³,黄神恩³

(1. 浙江大学建筑工程学院,杭州 310058; 2. 华东交通大学土木建筑学院,南昌 330013; 3. 同济大学材料科学与工程学院,上海 201804)

摘要:对聚氨酯分别进行湿热老化、干湿循环、高低温循环、冻融循环和多场耦合循环试验。并结合微观测试技术,分析聚氨酯材料微观结构对体积吸水率(W_v)和热导率变化率(ROC)演变的影响。通过耐候性宏观试验得出:聚氨酯孔结构坍塌和氨基甲酸酯基发生降解会使得聚氨酯导热系数持续增长,湿热老化循环下 ROC 在 112 d 达到 29.98%;高低温循环 112 d 后 ROC 增长了 16.65%;冻融循环 112 d 后 ROC 增加 23.89%;多场耦合作用下,聚氨酯热导率始终以较快速率变化。通过微观结构得出:孔结构的连通性会直接影响到 W_v ,从而间接导致 ROC 发生明显变化。因此,在现浇屋面板中需做好防护措施以免聚氨酯材料老化和其内部孔洞破坏。

关键词:聚氨酯;耐候性试验;孔结构;体积吸水率;热导率变化率

中图分类号: TQ02 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)04-0090-05

Relationship between Pore Structure and Thermal Properties of Polyurethane under Multi-Field Coupling

Ding Yang¹, Deng Manyu¹, Dong Jingliang², Wang Zhongping³, Huang Shen'en³

(1. School of Architecture Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: The wet-thermal aging, dry-wet cycling, high-low temperature cycling, freeze-thaw cycling and multi-field coupling cycling experiments of polyurethane were carried out respectively. The influence of the micro-structure of roofing materials on the evolution of macro-performance indicators [volume water absorption rate and thermal conductivity change rate (ROC)] were analyzed by means of micro-test technology. The macro-weatherability experiments show that the thermal conductivity of polyurethane increases continuously when the pore structure of polyurethane collapses, the degradation of carbamate group. The thermal conductivity of polyurethane reaches 29.98% on 112 d in the wet-thermal aging cycle experiment, and the ROC of polyurethane increases by 16.65% after 112 d high and low temperatures. In the freeze-thaw cycle experiment, the ROC of polyurethane increases by 23.89% after 112 d freeze-thaw cycles, and the thermal conductivity of polyurethane always changed at a faster rate under multi-field coupling. The results show that the connectivity of pore structure directly affects the volume water absorption of materials, which indirectly leads to significant changes in ROC of materials. Therefore, protective measures should be taken in cast-in-place roof slabs to avoid the aging of polyurethane materials and the damage of its internal holes.

Keywords: polyurethane; weathering test; pore structure; volume water absorption; thermal conductivity change rate

屋面作为建筑围护结构之一,屋面保温系统的环保节能性能对降低建筑能耗具有深远意义^[1]。聚氨酯现浇屋面系统是目前最广泛使用的屋面保温系统之一,但仍需对聚氨酯的节能性能进一步分析。殷常乐等^[2]将石墨烯与聚氨酯进行复合,发现该复合材料热工性能大幅提高。糜婧等^[3]得出了 4 种

阻燃剂对聚氨酯物理性能的影响。王正洲等^[4]将三聚氰胺苯基磷酸盐与聚氨酯进行合成,得到了导热系数与三聚氰胺掺量的关系。上述研究学者通过添加材料来改进聚氨酯的热性能,但有时试验量较大且不宜得到理想结果,因此,还需对微观结构进行理论分析。

基金项目: 十三五国家重点研发项目(2016YFC0700807),国家青年基金项目(51708220),校科研启动基金项目(10012003417017),水利部黄土高原水土流失过程与控制重点试验室开放课题基金资助(201806)

通讯作者: 董晶亮,主要从事土木工程材料研究 E-mail: 429146390@qq.com

收稿日期: 2019-01-17

引用格式: 丁杨,邓满宇,董晶亮,等.多场耦合作用下聚氨酯孔结构与热性能关系[J].工程塑料应用,2019,47(4):90-94.

Ding Yang, Deng Manyu, Dong Jingliang, et al. Relationship between pore structure and thermal properties of polyurethane under multi-field coupling[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(4): 90-94.

阚安康等^[5]采用分形理论描述开孔聚氨酯泡沫材料的微尺度空间结构。F. Patisson 等^[6]建立了数学模型来分析固体孔结构中气体传输现象。R. W. Zimmerman^[7]和 M. Mydin^[8]考虑了孔形状并建立了孔隙率结构模型,并通过试验得以证明。上述研究结果利用有限元及热传导方程建立了数学模型来计算材料的热导率,但该类模型仅能在单一环境下进行计算,在不同环境条件下却不能准确计算。

笔者研究温度、湿度等多种因素作用下聚氨酯微观结构经时演变规律,并建立屋面保温系统宏观性能指标评价体系,分析温度、湿度多场耦合作用下屋面保温系统的热性能、吸水率等宏观性能的演变规律。

1 实验部分

1.1 原材料

聚氨酯板:300 mm×300 mm×30 mm,上海华峰普恩聚氨酯有限公司,其热导率由试验室测定,密度和比热容参数由厂家提供,材料性能参数如表1所示。

表1 材料性能参数

材料	密度/(kg·m ⁻³)	热导率/[W·(m·K) ⁻¹]	比热容/[J·(kg·K) ⁻¹]
聚氨酯板	35	0.024	4773.6

1.2 仪器及设备

热导率测试仪:IMDRY300-II型,天津英贝尔科技发展有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):SIGMA 500型,北京欧波同光学技术有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:IFTIR-650型,广州沪瑞明仪器有限公司;

冷冻机:BC/BD-106GFA型,澳柯玛股份有限公司;

恒温恒湿箱:GDJS-010L型,江苏无锡中天有限公司。

1.3 实验方法

(1) 冻融循环。

冻融循环实验按照 GB/T 50082-2009 进行,试验前期将试样在温度(20±2)℃的水中浸泡4 d。随后放入冷冻机中进行冻融循环试验,调节冷冻机温度在(-18~-20)℃,并保证试样的冷冻时间在4 h。

(2) 湿热老化。

湿热老化实验按照 GB/T 12000-2003 进行,采用恒温恒湿箱,并设置恒温恒湿箱内温度恒定为

60℃,相对湿度为93%,在该环境下测试聚氨酯材料的湿热变化。

(3) 干湿循环。

干湿循环的实验按照 GB/T 11969-2008 进行。聚氨酯样品在60℃的烘箱中烘干12 h,随后冷却20 min,最后放入(20±5)℃的水中进行浸泡12 h,以此为一个干湿循环。

(4) 高低温循环。

高低温循环实验按照 GB/T 2423.34-2012 进行,采用恒温恒湿箱调节高低温,高温60℃并持续12 h,同样低温-20℃持续12 h。

(5) 多场耦合循环。

温湿控制参照 JGJ 144-2004 附录 A 中关于保温隔热材料耐候性试验方法进行。其中温湿度控制仍采用恒温恒湿箱进行调节,即温度60℃持续12 h,而此时相对湿度设置为93%,该过程持续12 h;低温-20℃持续12 h,而此时相对湿度为0%,以此记为一个多场耦合循环。

1.4 性能测试与表征

体积吸水率(W_v):体积吸水率(W_v)可表达材料内部孔隙被水充满的情况,因此材料内部孔隙变化用 W_v 来进行表征,如公式(1)所示计算^[10]:

$$W_v = \frac{m_1 - m}{v_0 \cdot \rho_w} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 ——循环试验后试样的质量,g;

m ——未老化试样的初始质量;g

v_0 ——绝干材料在自然状态下的体积,cm³;

ρ_w ——水的密度。

将热导率值转换为热导率数值变化率(ROC),计算公式如式(2)所示^[11]:

$$ROC = \frac{\lambda_\tau - \lambda_0}{\lambda_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: λ_τ ——不同时间段的材料热导率,W/(m·K);

(m·K);

λ_0 ——材料初始热导率,W/(m·K)。

2 微观结构结果与讨论

2.1 湿热老化

在湿热环境下,聚氨酯的氨基甲酸酯基会发生水解,从而导致其分子链断裂而老化^[9]。因而用公式(3)对水解老化进行表征。

$$I = \frac{A_{1519}}{A_{1596}} \quad (3)$$

式中: I ——氨基甲酸酯指数;

A_{1519} ——氨基甲酸酯基的吸收峰 1519 cm^{-1} 的峰面积;

A_{1596} ——苯环的吸收峰 1596 cm^{-1} 的峰面积。

图1是未老化试样及湿热老化后的试样的FTIR谱图。计算得到未老化时试样的 I 为 3.294; 28 d 湿热老化后 I 为 2.7037; 112 d 后 I 为 2.618, 由图1可见, 湿热老化试验结束时 I 由原始的 3.294 降到 2.618, 这表明湿热老化会引起氨基甲酸酯基的水解, 导致分子链断裂而降解老化。

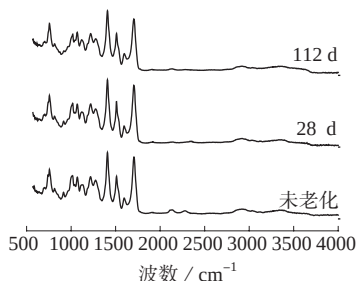
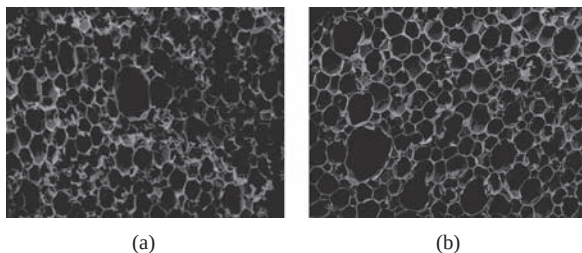


图1 未老化试样及湿热老化后的试样的 FTIR 谱图

对湿热老化作用前后的聚氨酯硬泡表观形貌进行观察, 图2为未老化及湿热老化 112 d 的聚氨酯硬泡试样的 SEM 照片。由图2a可见, 切割造成聚氨酯硬泡表面部分泡孔膜壁破裂, 但总体上泡孔排列规则, 受影响的只是表面少数孔。由图2b可见, 湿热老化作用造成局部的空洞和大片的泡沫倒塌, 这部分泡孔壁的损坏造成聚氨酯硬泡在湿热老化试验中呈现出质量下降。



a—未老化; b—湿热老化 112 d

图2 未老化及湿热老化 112 d 试样的 SEM 照片

2.2 干湿循环

图3为未化及干湿循环后的试样的FTIR谱图。

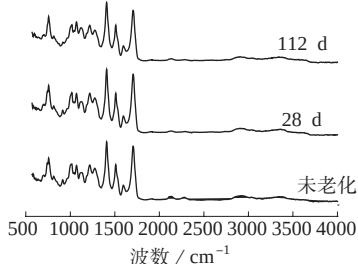
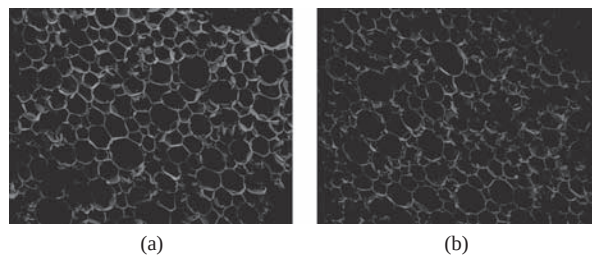


图3 未老化及干湿循环后试样的 FTIR 谱图

由图3可见, 在干湿循环下 I 由 3.284 降到 2.619, 这也能表面干湿循环会引起氨基甲酸酯基水解, 导致分子链断裂而水化。

图4为未老化试样及干湿循环 112 d 试样的 SEM 照片。



a—未老化试样; b—干湿循环 112 d 试样

图4 未老化试样及干湿循环 112 d 试样的聚氨酯硬泡的 SEM 照片

由图4可见, 112 d 的聚氨酯硬泡部分表面出现了较大的孔洞, 这是因为在干湿循环中会出现吸水膨胀、失水胀缩等现象, 导致聚氨酯孔结构出现较大的破裂。

2.3 高低温循环

图5为未老化及高低温循环后试样的FTIR谱图。不同时期的FTIR光谱差别不大, I 从最初的 3.342 到 112 d 循环后的 3.278, 变化不大, 可认为高低温循环对聚氨酯硬泡的影响不如湿热老化及干湿循环显著。

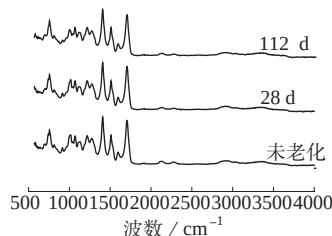


图5 未老化及高低温循环后试样的 FTIR 谱图

2.4 冻融循环

图6为未老化及冻融循环后试样的FTIR谱图。由图6可见, 冻融循环 112 d 后试样的 I 变化不大, 说明冻融循环对聚氨酯的化学结构影响较小。

聚氨酯虽是有机材料, 但硬质聚氨酯的脆性大, 浸泡致使水分渗透进入开孔, 低温冷冻孔内液态水结冰膨胀, 泡孔壁因抗拉强度较低而开裂, 造成聚氨酯硬泡的质量出现下降。

图7为未老化及冻融循环 112 d 的试样的聚氨酯孔洞变化的 SEM 照片。由图7可见, 冻融循环过程中会使聚氨酯表面出现大量的泡孔倒塌。这可能是因为液态水结冰破坏了孔结构。

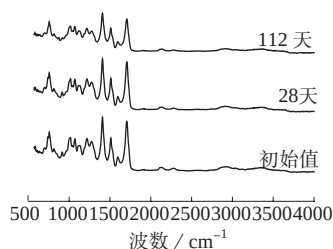
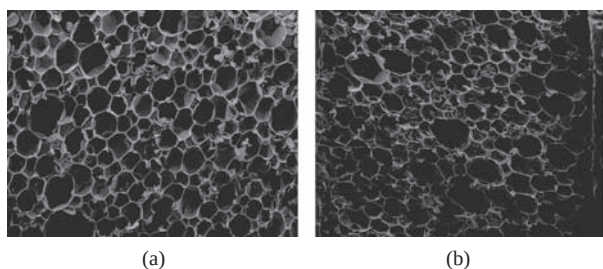


图6 未老化及冻融循环后试样的 FTIR 谱图



a—未老化; b—冻融循环 112 d

图7 未老化及冻融循环 112 d 的试样的 SEM 照片

2.5 多场耦合循环

上述4种循环联合作用即为多场耦合,未老化试样 I 为 3.302; 28 d 多场耦合循环后 I 为 2.737; 112 d 多场耦合循环后 I 为 2.658, 图8是未老化试样及多场耦合循环老化试样的 FTIR 谱图。聚氨酯的氨基甲酸酯指数的持续下降表明多场耦合长期作用会引起氨基甲酸酯基的降解, 导致分子链断裂。

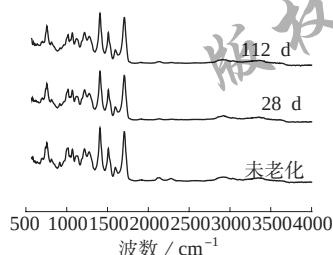


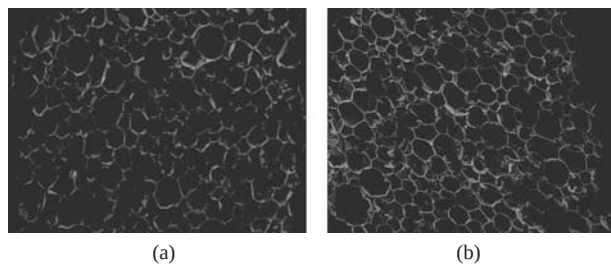
图8 未老化试样及多场耦合循环老化试样的 FTIR 谱图

其次, 聚氨酯同样受到多场耦合中温度交变影响。高低温的交变使泡孔壁开裂, 低温也可能导致泡孔因孔内液态水结冰胀裂, 长期作用下孔壁成块脱落, 图9为未老化试样及多场耦合循环 112 d 后试样的 SEM 照片。

3 宏观性能结果与讨论

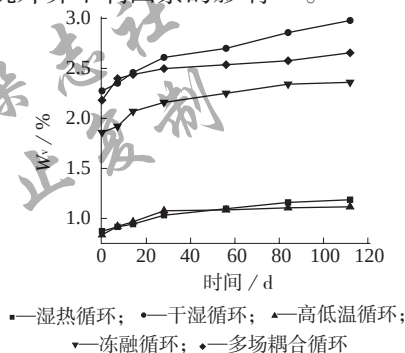
3.1 体积吸水率

图10为不同耐候性试验中试样的 W_v 变化。由图10可见, 在湿热老化试验中, 未老化试样的 W_v 为 0.87%, 112 d 湿热老化试验后试样的 W_v 增加到 1.20%。这是因为聚氨酯发生水解, 从而导致孔隙间的连通性提高; 高低温循环试验中 W_v 的变化不大, 冻融循环试验中, W_v 由未老化试样的 1.86% 增



a—未老化试样; b—多场耦合循环 112 次试样

长到 112 d 冻融循环后试样的 2.36%。从图7可以看出, 聚氨酯大部分孔洞是在表层发生破坏, 故而 W_v 变化不大; 多场耦合作用下, W_v 从未老化试样的 2.18% 增长到多场耦合 112 d 后的 2.65%, 增长了 0.5% 左右, 变化不大。在多场耦合作用下, 由于聚氨酯材料的闭孔率较高, 使得其防水、保温性能好, 能够抵抗外界不利因素的影响^[12]。

图10 不同耐候性试验中试样的 W_v

3.2 热导率变化率

图11为不同耐候性试验中的 ROC 变化。

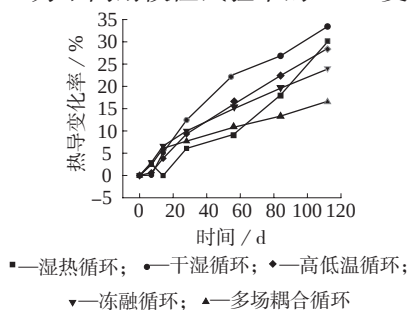


图11 不同耐候性试验中试样的 ROC

在五种耐候性试验下, 聚氨酯均会发生水解, 从而导致分子链断裂。湿热老化作用下, ROC 在 112 d 后达到 29.98%, 这是因为其泡孔出现破裂、倒塌等现象; 高低温环境中, ROC 在 112 d 后达到 16.65%, 这是因为温度的变化会导致材料内部出现热应力, 从而将材料拉坏^[13]; 冻融循环作用下, 112 d 后 ROC 为 23.89%, 这是因为在冻融循环中, 液态水的结冰膨胀使泡孔孔壁受拉而开裂^[14]; 干湿循环试验中, 试样的 ROC 在 5 种循环试验中最大,

其值为33.7%,因为在干湿循环中会出现吸水膨胀失水收缩^[15],从而破坏材料结构加快热量传递;多场耦合试验中,ROC始终以较快速率变化,这是因为聚氨酯泡孔连通性提高,缩短了热流的传热途径。

4 结论

(1) 湿热环境中会出现氨基甲酸酯基降解、泡孔破裂、倒塌的现象,从而112 d后试样的 W_v 增加至1.20%、ROC达到29.98%。

(2) 干湿循环对聚氨酯的热导率影响最大,ROC在112 d后达到33.7%,但 W_v 变化不大。

(3) 多次高低温循环致使脆性材料聚氨酯因温度变化破坏,造成孔壁开裂,进而影响聚氨酯材料的热性能,试样在112 d高低温循环后ROC增长至16.65%。

(4) 由于聚氨酯有较高的闭孔率,在冻融循环试验中水分通过渗透结冰致使聚氨酯表层泡孔开裂倒塌,破坏了孔结构的连通性,直接导致 W_v 由未老化试样的1.86%增长至冻融循环试验112 d后的2.36%,进而导致ROC增加至23.89%。

(5) 多场耦合作用下聚氨酯受到冻融、湿热、高低温和干湿循环的联合作用:体积吸水率从未老化试样的2.18%增长到多场耦合循环112 d后的2.65%,ROC持续增长。

参考文献

- [1] 丁杨,周双喜,王中平,等.屋面保温材料研究现状及应用综述[J].化工新型材料,2017(10):17-19.
Ding Yang, Zhou Shuangxi, Wang Zhongping, et al. Summary of research status and application of roof insulation materials[J]. New Chemical Materials, 2017(10):17-19.
- [2] 殷常乐,温绍国,王继虎,等.石墨烯/聚氨酯复合材料的研究进展[J].高分子通报,2016(2):40-55.
Yin Changle, Wen Shaoguo, Wang Jihu, et al. Progress in graphene/polyurethane composites[J]. Polymer Bulletin, 2016(2):40-55.
- [3] 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 Songming, Du Jianxin, et al. Effects of phosphorus-containing flame retardants on flame retardancy and mechanical properties of rigid polyurethane foams[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(10):64-67.
- [4] 王正洲,孙皓宇,徐小燕.三聚氰胺苯基磷酸盐的合成及在硬质聚氨酯泡沫中的应用[J].材料导报,2017,31(14):4-10.
Wang Zhengzhou, Sun Haoyu, Xu Xiaoyan. Synthesis of melamine phenyl phosphate and its application in rigid polyurethane foam[J]. Material Guide, 2017, 31(14): 4-10.
- [5] 阚安康,韩厚德,汤伟.基于分形理论的开孔聚氨酯泡沫等效导热系数研究[J].材料导报,2012,26(4):143-146.
Que Ankang, Han Houde, Tang Wei. Study on the effective thermal conductivity of open cell polyurethane foam based on fractal theory[J]. Material Guide, 2012, 26 (4):143-146.
- [6] Patisson F, Ablitzer D. Modeling of gas - solid reactions: kinetics, mass and heat transfer, and evolution of the pore structure[J]. Chemical Engineering & Technology, 2015, 23(1):75-79.
- [7] Zimmerman R W. Thermal conductivity of fluid-saturated rocks[J]. J Petroleum Sci Eng, 1980, 3(3) : 219-227.
- [8] Mydin M. Effective thermal conductivity of foam concrete of different densities[J]. Concrete Research Letters, 2011, 2(1) : 181-189.
- [9] 朱万章.硝酸酯基聚醚聚氨酯的老化降解——I.薄层层析法检测降解产物中的胺[J].聚氨酯工业,1997,12(3):41-42.
Zhu Wanzhang. Aging degradation of nitrate-based polyether polyurethane I. Detection of amines in degraded products by thin layer chromatography [J]. Polyurethane Industry, 1997, 12(3):41-42
- [10] 汪恩良,靳婉莹,刘兴超,等.冻融条件下XPS板吸水特性及力学性能研究[J].哈尔滨工程大学学报,2018,39(1):47-52.
Wang Enliang, Jin Wanying, Liu Xingchao, et al. Study on water absorption and mechanical properties of XPS plates under freeze-thaw conditions[J]. Journal of Harbin Engineering University, 2018, 39(1):47-52.
- [11] 杨宗维,徐湘田,赵志蒙,等.冻融条件下通辽粉砂导热系数的试验研究[J].工程热物理学报,2018,39(4):837-843.
Yang Zongwei, Xu Xiangtan, Zhao Zhimeng, et al. Experimental study on thermal conductivity of tongliao silt under freeze-thaw conditions[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2018, 39(4): 837-843.
- [12] 常健飞,于翔,张湘科,等.超临界流体法制备聚醚酰亚胺泡沫的研究[J].塑料科技,2018,46(5):62-64.
Chang Jianfei, Yu Xiang, Zhang Xiangke, et al. Preparation of polyether imide foam by supercritical fluid method[J]. Plastics Science and Technology, 2018, 46(5):62-64.
- [13] 王玲,孙俊蕾,付素娟.新型夹心保温墙板温度效应的数值模拟分析[J].建筑科学,2017(12):103-109.
Wang Ling, Sun Junlei, Fu Sujuan. Numerical simulation and analysis of temperature effect of new sandwich insulation wallboard[J]. Architectural Science, 2017(12):103-109.
- [14] 慕儒,田稳苓,周明杰.冻融循环条件下混凝土中的水分迁移[J].硅酸盐学报,2010,38(9):1713-1717.
Mu Ru, Tian Wenling, Zhou Mingjie. Water migration in concrete under freeze-thaw cycles[J]. Journal of Silicate, 2010, 38(9): 1713-1717.
- [15] 武科,赵闯,张文,等.干湿循环作用下膨胀土表观胀缩变形特性[J].哈尔滨工业大学学报,2016,48(12):121-127.
Wu Ke, Zhao Chuang, Zhang Wen, et al. Apparent swelling and shrinkage deformation characteristics of expansive soil under dry-wet cycling[J]. Journal of Harbin University of Technology, 2016, 48(12):121-127.