

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.08.001

可快速固化、阻燃聚氨酯复合屏蔽材料的制备及性能*

倪敏轩,汤晓斌,张云,陈托,陈达

(南京航空航天大学核科学与工程系,南京 210016)

摘要:针对核设施退役过程中可能存在对设施内部放射性预估不当而导致在解体去污过程中辐射量超标的紧急情况,采用实验室一步成型法制备了一种可快速固化的阻燃聚氨酯复合屏蔽材料,研究了屏蔽填料(氧化钨)及阻燃填料(硼酸锌)的总含量对材料固化时间、微观结构、密度、压缩强度、阻燃性能及屏蔽性能的影响。结果表明,双组分聚氨酯混合体系的乳白时间受填料含量变化的影响较小,而表干时间随填料含量增大先减小后增大,但仍保持较快的固化速度;填料主要分布在泡孔孔壁中,随着填料含量的增加,材料的泡孔逐渐细化;材料的密度随填料含量增加逐渐变大而压缩强度逐渐减小;极限氧指数随着硼酸锌含量增加逐渐提高;不同 γ 射线能量下射线的透射率随填料含量增加逐渐减小,但是随着射线能量增强材料屏蔽性能逐渐减弱,在相同能量下,增加材料的厚度可以有效改善其屏蔽性能。当氧化钨和硼酸锌质量分数分别为40%和20%时,该新型复合屏蔽材料具有较短的固化时间和较好的阻燃及力学性能,在中低能射线辐照下具有较好的屏蔽性能,其在应对核电站退役过程中保障工作人员辐照安全方面具有较大的应用前景。

关键词:屏蔽材料;快速固化;聚氨酯;阻燃;压缩强度

中图分类号: TL99 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)08-0001-06

Preparation and Performance of Fast-curing, Flame-retardant Shielding Composites Based on Polyurethane

Ni Minxuan, Tang Xiaobin, Zhang Yun, Chen Tuo, Chen Da

(Department of Nuclear Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract : During the decommissioning of nuclear facilities, if the radioactivity of the waste was evaluated improperly, the radiation dose the workers received would exceed the standard when the facilities were under the process of cutting and dismantling, so a new type fast-curing, flame-retardant shielding composites based on polyurethane were prepared with the shielding filler of WO_3 and flame-retardant of Zinc borate (ZB) through one-step, laboratory-scale method. The effects of the content of the two fillers on curing time, microstructure, density, compressive strength, flame-retardant property, and γ -ray-shielding performance of the composites were studied. The results show that the cream time of two-component polyurethane blending system is stable and the tack-free time decreases first and then increases with the increase of fillers content, but faster curing speed is still kept. The fillers mainly exist in the cell wall, as the fillers content increases, the cell size is decreased, the density increases and the compressive strength decreases. The limiting oxygen index (LOI) increases as the ZB content increases. The γ -ray transmittance at different energies decreases as the WO_3 filler content increases. However, the shielding performances of the composites become bad with the γ -ray energy increasing. But under the same energy, increasing the thickness of the composites can improve the shielding performances. When the mass fraction of WO_3 and ZB is 40% and 20% respectively, the new type shielding composite has short curing time, good flame-retardant and mechanical properties, and has better γ -ray shielding performance under irradiation of medium-low γ -ray energy, it has a large potential application in protecting the workers from irradiation during the decommissioning of nuclear facilities.

Keywords : shielding material ; fast-curing ; polyurethane ; flame-retardant ; compressive strength

随着核技术的日益广泛应用,特别是核能产业的飞速发展,核设施去污与放射性废物处置成为未来必须面临的难题和挑战。在核设施退役工程中,需要对一些核设施进行解体去污处理,达到解控水平后以供回收利用^[1]。然而,由于在解体去污之前对设施内部放射性预估不当,可能导致在设施解体

时对工作人员辐射剂量超标。在这种情况下,需要

* 江苏省产学研联合创新基金项目 (BY2014003-04),南京航空航天大学研究生创新基地开放基金项目 (kfj20150608, kfj20160604),江苏高校优势学科建设工程项目

联系人:汤晓斌,博士,副教授,主要从事新型辐射屏蔽材料研发工作
收稿日期:2016-05-19

采取一些最优化的无约束补救措施。比如:封隔包容、覆盖、就地固定等^[2]。然而传统的铅屏蔽材料或具有柔性的屏蔽复合材料^[3]很难与退役设施表面较好的贴合,且需要工作人员近距离的操作,不能有效的保障工作人员的辐射安全。为此,笔者拟研发一种可以进行远距离喷射操作且快速固化的辐射屏蔽材料,在出现紧急情况下,可由工作人员实施远程喷射工作;液态屏蔽材料到达退役设施表面后可以迅速固化对其进行有效的覆盖屏蔽,以达到有效的隔离防护,该类屏蔽材料的研发对于保障核电从业人员的辐照安全以及维持退役工作的正常有序进行具有重大意义。

1 实验方法

1.1 主要原料

聚醚 403:羟值 770~800 mg KOH/g,黏度 35 000~45 000 mPa·s,常州中亚化工有限公司;

聚醚 4110:羟值 430~450 mg KOH/g,黏度 2 500~3 000 mPa·s,连云港迈佳化工有限公司;

泡沫稳定剂:二甲基硅油,南京鑫叶高分子科技有限公司;

催化剂:含二月硅酸二丁基锡与改性二甲氨基乙基醚的复合催化剂,南京鑫叶高分子科技有限公司;

液态含磷阻燃剂:CR-170,磷含量 $\geq 18\%$,南京鑫叶高分子科技有限公司;

聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI):PM-200,烟台万华化学集团股份有限公司;

氧化钨:分析纯,粒径 2~10 μm ,广东滨江化学试剂有限公司;

硼酸锌:分析纯,1~2 μm ,天津市光复精细化工研究所。

1.2 主要仪器与设备

真空干燥箱:RT10型,南京科尔仪器设备有限公司;

真空搅拌机:ZKJ-3型,上海楚柏实验室设备有限公司;

精密增力电动搅拌器:JJ-1型,常州国华电器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-7500型,日本电子株式会社;

万能电子试验机:ETM105D型,深圳万测实验设备有限公司;

极限氧指数(LOI)仪:ZR-01型,青岛山纺仪器

有限公司;

NaI 探测器:Model 296型,美国 ORTEC 公司。

1.3 配方设计

聚氨酯泡沫材料主要由聚醚多元醇与异氰酸酯在发泡剂、催化剂、泡沫稳定剂的配合下快速发泡反应固化而得到,主要涉及到的反应有:



反应固化过程中添加一些胺类和有机锡类催化剂可控制发泡、凝胶反应,并可通过控制其用量来控制反应速率^[4]。笔者为了研发一种快速固化的屏蔽复合材料,一方面需要其具有较好的辐射屏蔽性能,材料的发泡倍率相应需要降低;另一方面材料需要具有较合理的固化时间:前期具有较慢的乳白时间,方便均匀混合;后期需要具有较快的凝胶、表干时间,可以缩短工作人员的受辐照时间以保障人身安全。因此,最终确定通过不添加发泡剂以及发泡催化剂来降低材料的发泡倍率,而选择具有较高活性的凝胶催化剂和延时催化剂的复配催化体系,来实现合理、快速固化的性能,设计的聚氨酯基体材料配方为:聚醚 4110 70 份、聚醚 403 10 份、含磷阻燃剂 20 份、二甲基硅油 1 份、复合催化剂 2 份、聚合 MDI 103 份。

相较于传统的铅屏蔽材料,钨具有更好的 γ 射线屏蔽效果,而且钨的生理毒性较小^[5],所以采用含有钨元素的氧化钨粉末颗粒作为屏蔽填料来提高复合屏蔽材料的屏蔽性能。

聚氨酯泡沫塑料属于易燃材料,未添加阻燃剂的材料 LOI 只有 17%^[6]左右,为了适应核电站复杂的退役环境,需要提高其阻燃性能。硼酸锌具有无毒、抑烟、阻燃^[7]的特点,是一种高效环保的阻燃剂,此外其与很多阻燃剂具有良好的协同阻燃效应,因此选取含磷液态阻燃剂与固态硼酸锌粉末复配使用来提高复合屏蔽材料阻燃性能。复合屏蔽材料的各组分分配比设计如表 1 所示。

表 1 聚氨酯复合屏蔽材料的各组分质量分数 %

序号	聚氨酯基体材料	氧化钨	硼酸锌
1 [#]	100	0	0
2 [#]	76	20	4
3 [#]	67	25	8
4 [#]	58	30	12
5 [#]	49	35	16
6 [#]	40	40	20

1.4 试样制备

根据聚氨酯基体材料配方将聚醚 403、聚醚

4110、催化剂、二甲基硅油、液态阻燃剂等按计量混合,用真空搅拌机搅拌均匀至无分层作为A组分备用;选取等量的聚合MDI作为B组分;然后将氧化钨、硼酸锌粉末放在真空干燥箱中于120℃下真空干燥除湿1 h,室温下冷却;为防止搅拌产生空气影响实验结果,采用真空搅拌机分别将等量的粉末填料融入A、B组分中,并搅拌混合均匀。最后采用实验室一步成型法将混有填料的A、B组分按1:1的比例在精密增力搅拌器下以2500 r/min的转速高速均匀混合5 s后倒入模具中固化成型。

1.5 测试与表征

聚氨酯发泡固化过程中主要有3个时间参数,分别是乳白时间,凝胶时间,表干时间^[8-9]。乳白时间:从双组分开始混合到混合体系开始乳白变色的时间;凝胶时间:从双组分开始混合到混合体系开始发生交联反应的时间;表干时间:从双组分开始混合到材料表面不出现粘结现象的时间。由于实验中聚氨酯反应较快,凝胶时间相对较难判断,所以主要记录反应过程中乳白时间与表干时间,使用秒表进行测量。

使用SEM观察复合屏蔽材料的微观形态,采用图像软件进行表观形貌成像处理,并对泡孔结构、尺寸以及填料的分布进行观察分析。

表观密度按GB/T 6434-2009测试。

压缩性能按GB/T 8813-2008测试,压缩加载速率为5 mm/min。

LOI按GB/T 2406.2-2009测试。

采用NaI探测器以及²³⁸Pu(99,152 keV),¹³⁷Cs(662 keV),⁶⁰Co(1173 keV)放射源对材料的辐射屏蔽性能进行测试,将放射源置于铅屏蔽内,通过准直器后照射到试样上,试样厚度为3 cm,并通过对3 cm等厚度试样叠加的方法,分别测试了厚度为3,6,9 cm材料的屏蔽性能,其测试装置示意图如图1所示。

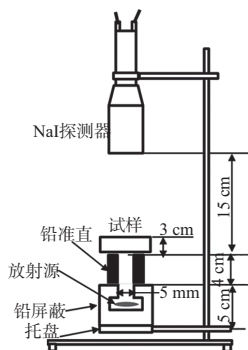


图1 辐射屏蔽性能测试装置示意图

2 结果与讨论

2.1 发泡固化时间分析

以氧化钨和硼酸锌作为复合屏蔽材料中的功能填料,研究了其含量对室温下复合屏蔽材料乳白时间和表干时间的影响,结果如图2所示。由图2可以看出,乳白时间随着填料含量的增加没有太大的变化,稳定在20 s左右,说明复合屏蔽材料中两种组分在填充填料后还具有较好的相容性,流动性能好,容易混合均匀。表干时间随着填料含量的增加先下降后上升,在填料质量分数为24%时取得最小值27 s,随后逐渐变大,在填料质量分数为60%时取得最大值36 s。由于复合催化剂通过二月硅酸二丁基锡与改性二甲氨基乙基醚复配而成,而改性二甲氨基乙基醚为胺催化剂,其活性随着碱性的氧化钨填料的加入变强,故强化了材料的凝胶反应,缩短了表干时间。但随着填料含量的增大,填料对高分子链运动的阻碍作用越来越明显,从而降低了反应速率,使表干时间变长。总体上看,虽然填料的融入使表干时间有所延长,但是材料依然具有较短的固化时间。

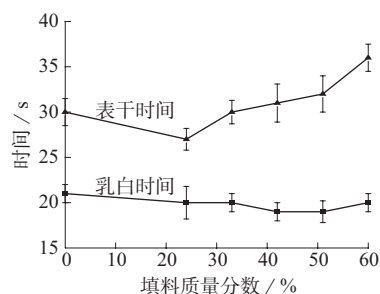
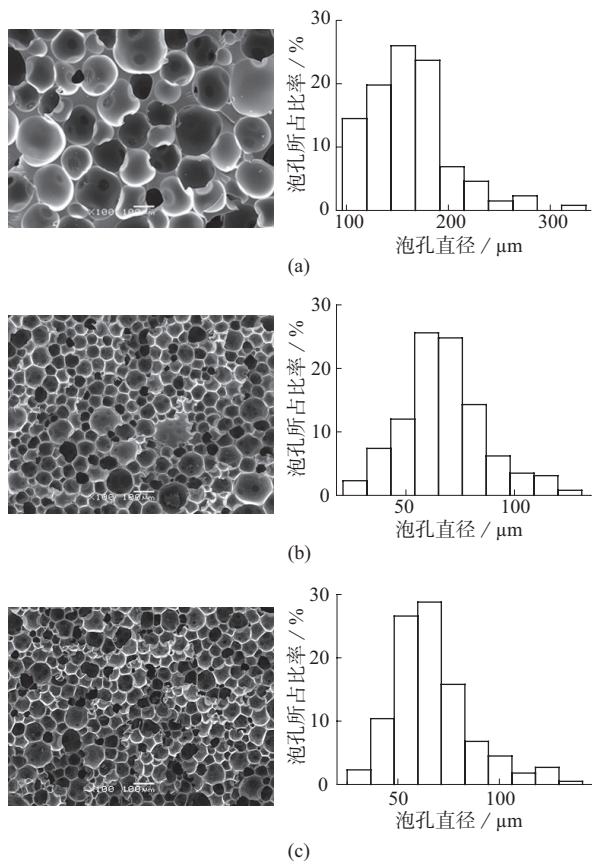


图2 不同填料含量复合屏蔽材料的乳白时间和表干时间

2.2 微观形貌表征

以填料含量分别为0%,33%,60%的复合屏蔽材料为例,使用SEM对其微观形貌进行表征分析,结果如图3所示。由图3可以看出,虽然实验中未添加发泡剂,但是从图中依然可以看到许多均匀泡孔,这可能是所使用的聚醚多元醇以及阻燃剂中含有水分导致的。表2为由图3计算得到的泡沫孔径的平均值。可以发现,随着填料含量的增多,复合屏蔽材料的孔径逐渐变细且均匀,平均孔径逐渐减小。这主要是细粒径的粉末填料在反应固化过程中起了额外的核化作用,使成核率大大增加,细化了泡沫。图中箭头位置即为孔壁,可见随着泡沫被细化,孔壁逐渐变薄。填料质量分数达60%时,填料对泡沫的细化效果变得不明显。图4为高放大倍数下填料在复合屏蔽材料中的分布形貌。由图4a可以看到粒

径较大且呈片状的为氧化钨颗粒,粒径较小的为硼酸锌颗粒。填料分散较为均匀,主要分布于孔壁上。由于泡沫体固化成型过程中的排液作用^[10]使填料趋向于泡孔的交界处(图中圆圈标记处)。随着填料含量的增加,泡孔交界处出现少量团聚(图4b中圆圈标记处)。

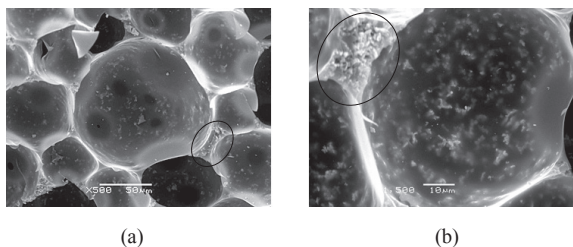


填料质量分数: a—0%; b—33%; c—60%

图3 不同填料含量的复合屏蔽材料 SEM 照片及泡孔直径分布图

表2 不同填料含量的复合屏蔽材料的平均孔径 μm

项目	填料质量分数 / %		
	0	33	60
平均孔径	162.00	67.75	66.97



填料质量分数: a—33%; b—60%

图4 填料在复合屏蔽材料中的分布图(放大倍数500)

2.3 力学性能研究

对填充不同含量填料的复合屏蔽材料的密度以及压缩性能进行测试,结果如图5所示。聚氨酯

基体材料的密度为 260.4 kg/m^3 ,随着填料含量的增加,复合屏蔽材料的密度逐渐增大,在填料质量分数为 60% 时取得最大值 445.76 kg/m^3 。复合屏蔽材料的压缩强度随着填料含量的增加逐渐下降,在填料质量分数达到 33% 后,下降速率减缓,超过 51% 后进一步变差。填料含量较少时由于填料细化了泡孔结构,使泡孔壁变薄,复合屏蔽材料的抗压能力变差,压缩强度变小。在填料质量分数为 60% 时,由于填料含量较大,在泡孔交界处容易形成团聚,团聚破坏了基体材料的连续性,使压缩强度进一步变差。但是,由于制备的聚氨酯复合屏蔽材料非用于承受重负载结构,压缩性能高于 100 kPa 即可满足要求,故从图5的数据可以认为即使当填料质量分数为 60%,材料仍具有较好的力学性能。

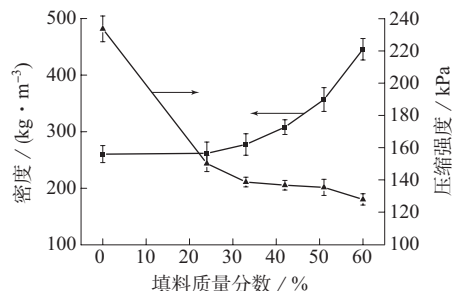


图5 不同填料含量下复合屏蔽材料的密度及压缩强度

2.4 阻燃性能研究

填充不同含量填料的复合屏蔽材料在室温下的 LOI 如表3所示。聚氨酯泡沫材料为易燃高分子材料,在未添加阻燃剂的情况下,LOI 一般只有 17% 左右,将液态含磷阻燃剂 CR-170 加入聚氨酯基体材料中,可使 LOI 提高到 22.5%。添加硼酸锌等填料后 LOI 进一步提高,在硼酸锌质量分数为 20% 时 LOI 为 27.5%,已接近难燃材料的标准,由此可见硼酸锌与 CR-170 有良好的协同阻燃效果。

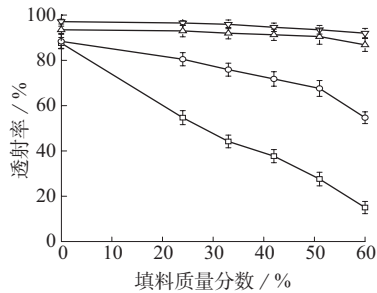
表3 不同填料含量下复合屏蔽材料的 LOI

(氧化钨/硼酸锌)质量分数 / %	LOI / %
0 / 0	22.5 ± 0.5
20 / 4	23.0 ± 0.3
25 / 8	24.2 ± 0.3
30 / 12	25.5 ± 0.4
35 / 16	26.4 ± 0.5
40 / 20	27.5 ± 0.3

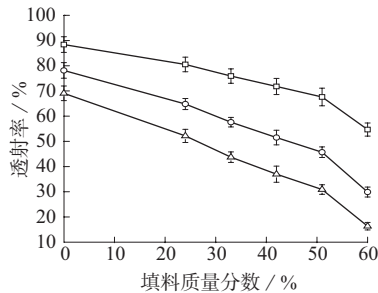
2.5 辐射屏蔽性能研究

对新型复合屏蔽材料的 γ 射线屏蔽性能进行测试,结果如图6所示。采用 γ 射线的透射比 I/I_0 来评估复合材料的屏蔽性能, I 是透射射线的能量, I_0 是入射射线的能量。而 I 与 I_0 满足如下关系: $I = I_0 \exp[-\mu, x]$ 。其中 μ 为线性衰减系数, x 为材料的

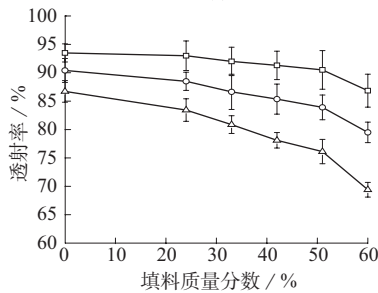
厚度。对不同厚度下材料的屏蔽性能进行测试,结果如图 7 所示。



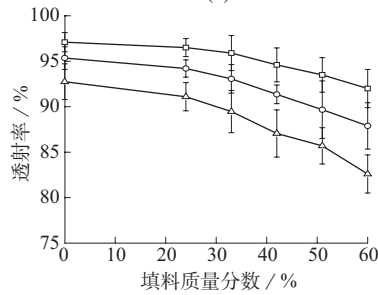
辐射能量:□—99 keV; ○—152 keV; △—662 keV; ▽—1173 keV
图 6 不同能量下 3 cm 厚的聚氨酯复合屏蔽材料的屏蔽性能



(a)



(b)



(c)

试样厚度:□—3 cm; ○—6 cm; △—9 cm
辐射能量:a—152 keV; b—662 keV; c—1173 keV

图 7 不同能量下不同厚度复合屏蔽材料的屏蔽性能

由图 6 可以看出,不同能量下材料的屏蔽性能随着填料含量的增加逐渐变强。在材料厚度为 3 mm,填料质量分数为 60%时,能量为 99,152,662,1173 keV 的 γ 射线透过率分别为 15%,54.68%,86.84%,92.68%。由此可见厚度为 3 cm 的试样在中低能射线辐照下,仍具有较好的屏蔽性能。但是随着能量的升高,在射线能量达到 662 keV 后

屏蔽性能逐渐变差。从图 7 可以看到,在不同能量下随着材料厚度的增加, γ 射线的透射率逐渐减小,屏蔽性能有所提高,故在实际应用中对于较高能量的 γ 射线可以通过提高材料的厚度对其进行有效的屏蔽防护,保障工作人员的辐照安全。

3 结论

(1) 聚氨酯复合屏蔽材料的乳白时间随填料含量增加无明显变化,表明双组分混合体系在填充填料后仍具有较好相容性;表干时间随填料含量增加呈先下降后增大的趋势,当填料质量分数为 60% 时,表干时间最大为 36 s,仍保持了较快的固化速度。

(2) 填料的加入有效细化了聚氨酯的泡孔结构;填料主要分布在聚氨酯泡孔的孔壁交界处,随着填料总含量增加有少量团聚出现。

(3) 填料的加入有效提高了复合屏蔽材料的密度,但降低了材料的压缩强度。

(4) 硼酸锌与含磷阻燃剂 CR-170 具有良好的协同阻燃效果,在其质量分数为 20% 时 LOI 达到 27.5%。

(5) 在不同能量下随着填料含量增加复合材料屏蔽效果逐渐增强;复合材料的屏蔽性能随着射线能量增强逐渐减弱,但是在相同能量下,增加复合材料的厚度可以有效改善材料的屏蔽性能,故实际应用中可以采取增加复合材料的喷射厚度来提高其对不同射线的有效屏蔽率。

(6) 当氧化钨和硼酸锌质量分数分别为 40% 和 20% 时,制备的复合屏蔽材料有较短的固化时间、较好的阻燃及力学性能,在中低能射线辐照下具有较好的屏蔽性能,其在核设施退役检修过程中具有较大的应用前景。

参考文献

- [1] 宋英明,邹树梁,周剑良,等. 世界各国核电厂退役的现状、经验做法及面临的困难和挑战 [J]. 核安全,2015,14(4):36-41.
Song Yingming, Zou Shuliang, Zhou Jianliang, et al. The status, experience, difficulties and challenges of the decommissioning of nuclear power plant in the world[J]. Nuclear Safety,2015,14(4):36-41.
- [2] 陈式. 放射性废物管理和核设施退役中几个问题的讨论 [J]. 辐射防护,2004,24(6):343-346.
Chen Shi. Discussion of several issues in radioactive waste management and decommissioning of nuclear facilities[J]. Radiation Protection,2004,24(6):343-346.
- [3] 柴浩,汤晓斌,陈飞达,等. 新型柔性中子屏蔽复合材料研制及性能研究 [J]. 原子能科学技术,2014,48(10):839-844.

- Chai Hao, Tang Xiaobin, Chen Feida, et al. Preparation and performance of new type flexible neutron shielding composite[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2014, 48(10):839-844.
- [4] 王冰楠. 全水发泡聚氨酯硬泡的制备及阻燃性能的研究 [D]. 吉林: 吉林大学, 2015.
- Wang Bingnan. Preparation of water-blow rigid polyurethane foam and investigation on its flame retardancy[D]. Jilin: Jilin University, 2015.
- [5] Turkez H, Cakmak B, Celik K. Evaluation of the potential in vivo genotoxicity of Tungsten (vi) oxide nanopowder for human health [J]. Key Engineering Materials, 2013, 543:89-92.
- [6] 刘桦, 曹有名, 周晓涛, 等. 无卤阻燃聚氨酯泡沫塑料的性能研究 [J]. 广州化工, 2014, 42(3):34-36.
- Liu Hua, Cao Youming, Zhou Xiaotao, et al. Study on halogen-free flame retardant polyurethane foam plastic[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(3):34-36.
- [7] 谢松明, 糜婧, 张广耀, 等. 硼酸锌与蒙脱土对阻燃聚氨酯硬泡抑烟作用的比较 [J]. 聚氨酯工业, 2015, 30(4):22-25.
- Xie Songming, Mi Jing, Zhang Guangyao, et al. Research on zinc borate and montmorillonite as smoke suppression agent of rigid polyurethane foams[J]. Polyurethane Industry, 2015, 30(4):22-25.
- [8] Kim S H, Lee M C, Kim H D, et al. Nanoclay Reinforced rigid polyurethane foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117:1 992-1 997.
- [9] Harpal S, Sharma T P, Jain A K. Reactivity of the raw materials and their effects on the structure and properties of rigid polyurethane foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106:1 014-1 023.
- [10] 刘银平. 原油对水相泡沫排液行为的影响 [D]. 西安: 西安石油大学, 2013.
- Liu Yinping. Effect of crude oil on the drainage behavior of aqueous foam[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2013.

欢迎订阅 2017 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国合成树脂供销协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2017 年定价 15 元/期, 全年 180 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获多项省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2017 年定价 15 元/期, 全年 90 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2015 年底共 43 卷 314 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2015 年底

共 24 卷 109 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款地址: 济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款:

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

账 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>