

· 专题综述 ·

聚氨酯材料的老化降解^{* * *}

贺传兰¹ 邓建国¹ 张银生²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所 绵阳 621900) (2. 兵器工业部五三研究所 济南 250031)

摘 要: 评述了聚氨酯材料在紫外线、水、热氧及化学介质条件下的老化降解机理;综述了聚氨酯材料老化降解的研究进展。

关键词: 聚氨酯; 老化; 降解

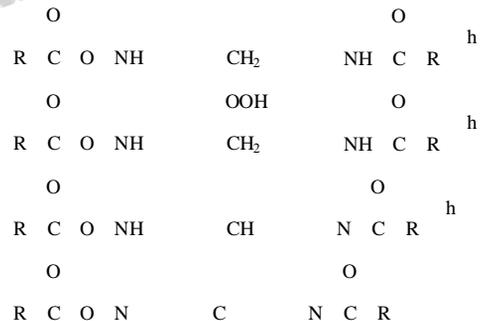
聚氨酯材料由于良好的综合性能,而广泛用于国民经济及国防工业的多个领域^[1]。尽管以各种形式出现的聚氨酯材料各自具有独特而优异的性能,但使用的耐久性仍然是大家关心的问题。尤其是这些聚氨酯材料用于现代武器系统中时,其性能的变化会大大影响库存武器的可靠性、安全性和贮存寿命。聚氨酯材料的老化性能除了决定于自身的配方和工艺外,还会受到温度、湿度、光照、氧气和水等介质条件的影响。聚氨酯制品老化的主要因素是热、紫外线、水和化学介质等。在不同的环境条件下的老化降解机理是不同的^[2]。研究其老化性能是复杂而又困难的。本文对以上几种因素引起的聚氨酯材料老化降解加以综述。

1 聚氨酯的光老化降解

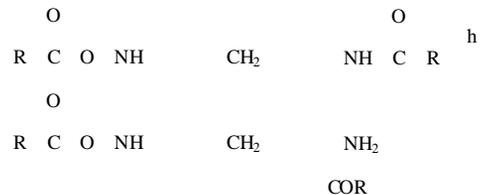
聚氨酯材料受光照射(自然光、紫外光等)所引起的老化降解反应称为聚氨酯的光老化降解。聚氨酯的吸收波长一般在 290 ~ 400 nm 之间,吸收一定波长的光后,聚合物中分子键断裂或链交联,放出 CO₂,最终导致产品的物理性能被破坏。同时,降解所形成的生色基团,引起聚氨酯颜色加深。

一般来说,在紫外线照射下,聚氨酯有两种降解机理^[3]。当聚氨酯吸收大于 340 nm 波长的光后,异氰酸酯中的亚甲基(如 MDI)发生氧化,生成不稳定的氢过氧化物,进而生成发色基团醌-酰亚胺结构,

该结构导致聚氨酯材料变黄;进一步氧化,生成二酰-酰亚胺结构,颜色继续加深,最后变为琥珀色,反应式如下:



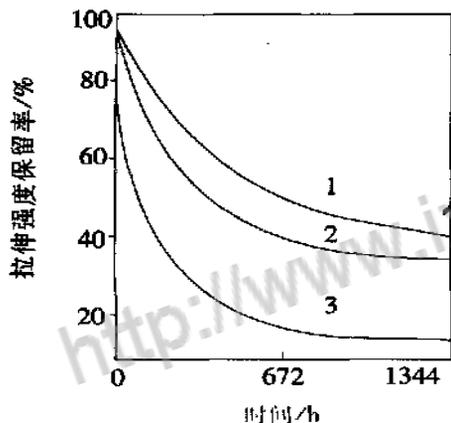
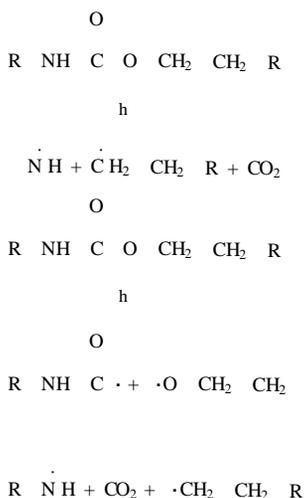
当聚氨酯材料吸收 330 ~ 340 nm 的波长的光后,发生 photo-fries 重排,生成伯芳胺,进一步降解,产生变黄产物。



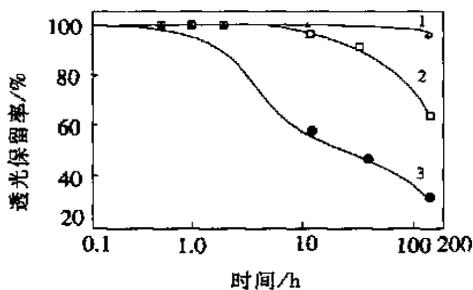
聚氨酯另一种紫外线降解机理是氨基甲酸酯基团中键的断裂。有两种键断裂方式,一种是 N-C 键断裂,形成氨基自由基和烷基自由基,并释放出 CO₂。另一种是 C-O 键断裂,形成氨基甲酰基自由基和烷氧基自由基,而氨基甲酰自由基分解成氨基自由基和 CO₂。分子链中化学键的断裂导致分子

* 本项目为国家自然科学基金委员会和中国工程物理研究院联合基金资助项目。

量减小,材料的强度也随之降低。



1—聚己二酸丁二醇酯;2—聚己内酯;3—聚四亚甲基醚二醇
图1 软段类型对聚氨酯弹性体紫外线稳定性的影响



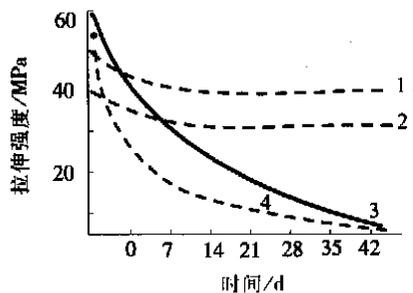
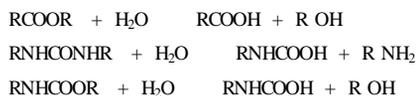
1—4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯;
2—异丙叉双苯基二异氰酸酯;3—MDI
图2 不同异氰酸酯制成的聚氨酯弹性体光老化后的透光率

有人研究了蓖麻油-甲苯二异氰酸酯聚氨酯在人工老化环境中的光降解行为^[4]。样品的拉伸强度随紫外光照射时间增长而有不同程度的下降,但随着紫外线吸收剂或稳定剂用量的增加,拉伸强度的

保持率也相应较好。有研究表明:影响聚氨酯紫外线稳定性的主要因素有软段(聚酯、聚醚)和二异氰酸酯种类、硬段质量分数及照射时间、样品厚度等^[3]。聚酯聚氨酯比聚醚聚氨酯的紫外线稳定性好,脂肪族异氰酸酯所制得的聚氨酯弹性体光稳定性比芳香族异氰酸酯所制得的聚氨酯光稳定性好,其结果见图1和图2。

2 聚氨酯的水解

聚氨酯由于有酯基、氨基甲酸酯基和脲基的存在而使其耐水性不佳。水分子与聚氨酯大分子中的易于水解基团发生化学反应,使分子断键而降解,导致力学性能降低。聚氨酯中的化学基团以醚基和酯基为多,醚基的耐水解稳定性远远大于酯基。酯基水解产生羧酸,它又能促进水解反应的进行,因而酯水解反应为自催化反应,醚基则不然。因此,聚醚型聚氨酯的耐水性比聚酯型聚氨酯好。聚氨酯中各极性基团的水解稳定性强弱是不同的,其顺序为:醚基>氨基甲酸酯基>脲基>缩二脲基>酯基。其反应机理可表述如下^[5]:

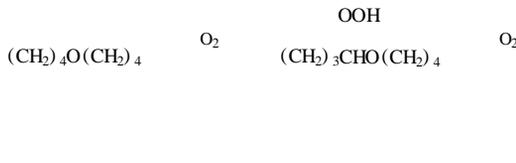


1—聚醚型聚氨酯在 70% 水中;2—聚醚型聚氨酯在 70% 95%RH 中
3—聚酯型聚氨酯在 70% 水中;4—聚酯型聚氨酯在 70% 95%RH 中

图3 聚氨酯弹性体的水解稳定性

山西省化工研究所有人探讨了软段结构、相对分子质量、硬段结构、浓度、浸水温度和湿气温度的影响,并以某些力学性能为指标进行了讨论^[6]。浸水温度升高,拉伸强度随之急剧下降,聚醚型聚氨酯比聚酯型聚氨酯耐水性能高5倍左右。聚氨酯的耐湿气性能劣于耐水性能,这是因为聚酯型聚氨酯在湿气下降解,产生的酸滞留在材料中,进一步加速催化材料水解;聚醚型聚氨酯在

湿气下既存在水解反应又存在氧化反应,故两种类型聚氨酯耐水性能都高于耐湿性能,见图 3。南京大学有人研究了聚碳酸酯聚氨酯的水降解行为,并与聚醚聚氨酯样品比较^[7]。结果表明:硬段的性质在很大程度上影响了聚氨酯的水解稳定性;胺扩链聚氨酯样品的耐水解性能好于醇扩链的样品,这是因为含脲键的硬段有较高的内聚力,醇扩链聚碳酸酯聚氨酯软硬段的相容性较好,使硬段的纯度降低,内聚力下降,从而呈现出水解不稳定性。Hollande S 等^[8]研究了聚醚聚氨酯在水存在下的样品重量的变化。在无水气氛下,失重量受限。当样品持续与水或水蒸汽接触下,失重率是恒定的并依赖于老化条



Harris DJ 等^[9]用 NMR 技术研究了聚氨酯热氧降解的产物和反应动力学。研究表明:热氧降解的产物主要是醇、羧酸和酯。大约有 60% 的产物是乙醇,其产率不受温度和抗氧化剂的影响。热氧老化试验大多在人工环境试验条件下进行的。有人研究了用于火箭发射适配器的硬质聚氨酯泡沫塑料的加速老化试验,并采用化学反应速率法和时温等效叠加方法分别预估贮存寿命^[10]。研究结果表明:不同密度的硬质聚氨酯泡沫塑料,所得贮存寿命期不同,密度低的寿命期短,密度高的寿命期长;化学反应速率法所得寿命期短,时温等效叠加法所得寿命期长,且更接近实际。有人采用热氧加速老化法研究了硬质聚氨酯泡沫塑料老化性能,压缩强度随老化时间变化情况结果见图 4^[11]。并由此提出了计算存贮寿命的经验计算公式。海洋涂料研究所有人较为系统地研究了硝酸酯基聚醚聚氨酯的老化降解,采用了薄层层析法^[12]和非水滴定法^[13]来定量检测降解产物中的胺,并推断其降解机理为氨基甲酸酯中 C-N 键的断裂,如下式:

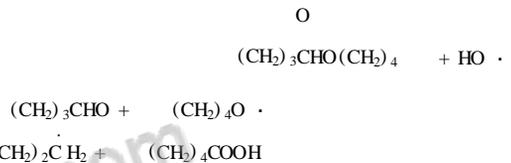


他们运用聚合物的溶胀理论和化学反应动力学,研究了硝酸酯基聚醚聚氨酯的老化降解过程^[14]。研究表明这类聚氨酯的降解遵从一级反应动力学规律;异氰酸酯的种类对聚氨酯的老化性能影响很大,MDI 和 TDI 基聚氨酯的耐老化能力至少

件。

3 聚醚型聚氨酯的热氧降解老化

聚氨酯热氧降解主要是对分子链化学键的氧化,随着温度升高而加强,最终导致键断裂,物理性能下降。聚氨酯热降解主要是对分子链中醚键的氧化,这是由大气中的氧气引发的自由基链式反应所致。对于热氧降解,聚酯型聚氨酯比聚醚型聚氨酯更稳定,这是由于酯基的内聚能大于醚基的内聚能。聚醚型聚氨酯的热氧降解过程是由在靠近醚键的碳原子上形成氢过氧化物所引发的。如下图所示。该过程在 80 开始,超过 100 时反应加速进行^[5]。



比 HDI 的强 6 倍,见表 1。在对高填充硝酸酯基聚醚聚氨酯的老化降解研究表明:高填充体系与未填充体系的老化降解行为相似,均易被老化降解,添加某些助剂可改进耐老化性能,其中效果最好的是环氧树脂,见图 5^[15]。

表 1 异氰酸酯种类对硝酸酯基聚醚聚氨酯老化的影响

试样类型	k ²⁾	半衰期/h
HDI	7.50 × 10 ⁻²	9.2
TH ¹⁾	1.18 × 10 ⁻¹	5.9
TDI	9.66 × 10 ⁻³	71.7
MDI	1.24 × 10 ⁻²	55.9

注:1) 四氢呋喃与环氧丙烷硝酸酯共聚制得聚醚二醇与 HDI 制成 PU 样品。

2) 老化降解反应速度常数。

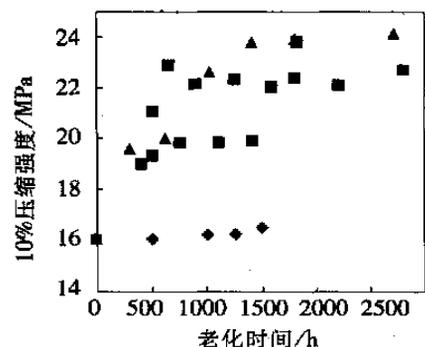


图 4 老化过程中 10% 压缩强度的变化

- 15 朱万章. 硝酸酯基聚醚聚氨酯的老化降解 高填充体系耐老化性能的改进. 聚氨酯工业, 2000, 15(3):13
- 16 方伟, 徐锦田. 泡沫塑料的降解与应用. 油气地面工程, 1998, 17(3):75
- 17 封禄田, 赫秀娟. 废聚氨酯化学降解与应用的研究. 辽宁化工, 1999, 28(2):106
- 18 Troev K, Tsekova A, Tsevi R. Chemical Degradation of Polyurethanes: Degradation of Flexible Polyester Polyurethane Foam by Phosphonic Acid Dialkyl Esters. J Appl Polym Sci, 2000, 78:2565
- 19 Troev K, Tsekova A, Tsevi R. Chemical Degradation of Polyurethanes. II Degradation of Microporous Polyurethane Elastomer by Phosphonic Acid Esters. J Appl Polym Sci, 2000, 76:886
- 20 Khatua S, Hsieh Y. Chlorine Degradation of Polyether-Based Polyurethane. J Polym Sci: Part A: Polym. Sci, 1997, 35:3263
- 收稿日期 2002-01-18 修回日期 2002-07-18

The Aging and Degradation of Polyurethane Materials

He Chuanlan¹ Deng Jianguo¹ Zhang Yingsheng²

(1. Institute of Chemical Materials CAEP, Shichuan Mianyang 621900)

(2. The 53 Stitute of Weapon Industry Department, Shandong Jinan 250031)

Abstract: The mechanism of oxidative degradation, photodegradation, hydrolysis degradation and chemical degradation of polyurethane materials are reviewed.

Keywords: Polyurethane, aging, degradation

作者简介 邓建国 男, 30岁, 助研, 1998年毕业于中科院成都有机化学研究所高分子化学与物理专业。主要从事聚氨酯材料的研究工作, 发表论文 10 篇。

消息动态

《聚氨酯工业》影响因子在全国科技期刊中 排位进入前 100 名

在 2002 年 4 月出版的 2001 年版《中国科技期刊引证报告(扩刊版)》中, 中国科学技术信息研究所公布了 2000 年 2832 种中国科技期刊的影响因子和总被引频次排序表。《聚氨酯工业》的影响因子以 0.820 而位居这 2832 种科技期刊的第 91 名和 131 种化工类科技期刊的第 4 名。化工期刊排名前 5 名的分别是《工程塑料应用》、《塑料工业》、《中国塑料》、《聚氨酯工业》和《塑料科技》。

影响因子是国际上通行的期刊评价指标, 一种刊物的影响因子是指该刊前两年发表的论文在统计当年被各种科技期刊所引用的次数除以该刊在前两年内所发表的论文总数。一般来说, 此值越大, 表明刊物的影响力和学术作用也越大。因此, 刊物的影响因子是国际上通用的对其质量进行评价的一项重要指标。

中国科技信息研究所于 1999 年首次对 2648 种科技期刊进行了大规模的统计和分析, 当年 12 月在《1998 中国科技期刊引证报告(扩刊版)》中首次公布了 1998 年各正式期刊的影响因子, 《聚氨酯工业》以 0.354 而位居全部科技期刊的第 261 名和被统计的 118 种“化工”类科技期刊的第 17 名。而经过 2 年时间, 《聚氨酯工业》的质量和影响力又更上一层

楼, 其影响因子分别跃升到前 100 名和前 5 名。

《聚氨酯工业》是中国聚氨酯工业协会会刊, 由中国聚氨酯工业协会和江苏省化工研究所联合主办, 是中国聚氨酯行业唯一国内外公开发行的正式连续出版物, 为聚氨酯领域权威期刊, 在聚氨酯行业内外具有一定的影响力。

伊峻

聚氨酯泡沫塑料废料制造板材

汽车工业中有许多硬质和半硬质的聚氨酯泡沫塑料如汽车车顶饰件, 在生产过程中难免地会产生许多泡沫塑料, 每个发泡聚氨酯汽车车顶的冲切废料(含玻璃纤维和表面布料等)约 0.5 kg, 据统计, 国内使用发泡聚氨酯汽车车顶的汽车约 30 万辆, 仅此一项产生的废料就有 150 t。

上海同济大学与上海吉翔汽车车顶饰件有限责任公司共同对聚氨酯泡沫塑料废料制造板材进行了研究, 将复合冲切废料和聚氨酯泡沫塑料用塑料粉碎机分别粉碎, 采用模压和层压 2 种热压工艺将汽车车顶饰件生产过程中的聚氨酯泡沫废料和车顶饰件废料按一定比例混合制成具有一定强度的板材。当热压温度在 150 以上时, 生产所得的板材密度为 1.0 ~ 1.6 g/cm³, 吸水率 0.2% ~ 2%, 弯曲强度可达到 15 ~ 23 MPa, 与中密度纤维板相当, 所用的泡沫废料还具有一定的热塑性, 可以提高板材强度。如果添加 5 份左右的阻燃剂还可大大降低板材的燃烧性。不但提高了资源再生利用率, 而且减少了环境污染。

张骥红

论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

1. [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](#)
2. [聚氨酯材料的老化降解](#)
3. [硝酸酯基聚醚聚氨酯的老化降解： III.溶胀法研究降解动力学](#)
4. [聚氨酯材料的老化降解与稳定化研究进展](#)
5. [提高聚氨酯材料耐老化性能的研究](#)
6. [聚氨酯的降解与稳定化研究进展（ I ）不同结构聚氨酯的降解机理](#)
7. [麦草碱木质素改性聚氨酯的老化降解性能研究](#)
8. [硝酸酯基聚醚聚氨酯的老化降解 II.非水滴定定量测定降解产物中的胺](#)
9. [HTPB聚氨酯材料的老化机理研究](#)
10. [\$\gamma\$ 辐照场中聚醚聚氨酯材料的老化研究](#)