

# 泡沫塑料的老化

泡沫塑料的耐大气性是一个重要的指标，尤其在它用作石油储油库、建筑物、槽车的绝热材料等情况。为此，已经对各种泡沫塑料在主要的气候区域的耐大气性进行了研究。这些研究的目的是要确立泡沫塑料大气老化的性质和动力学的概念；某些气候因素对泡沫塑料的影响；定量地评定泡沫塑料使用性能的稳定性。根据5~7年的老化试验结果，已经确定了力学性能的变化与暴露的时间和地点的相关性，并且还确定了使泡沫塑料不受气候因素（阳光的辐射、雨、风等）直接作用的情况。在这种情况下，泡沫塑料在大气暴露试验的第一年中物理力学性能变化较快（10~15%），以后这种过程的速度急剧减缓。

对于未经保护的泡沫塑料而言，评定耐大气性的指标常常是耐侵蚀性，它可以根据暴露试样质量的减少来确定。 $\Delta m = (A \cdot K \cdot \tau) / \gamma^{1.4}$ ，式中， $\Delta m$ 是试样质量减少的%；A是常数，它与聚合物基体的性质以及试样或制品的比例和几何因素有关；K是常数，它与气候区域有关； $\tau$ 是老化的持续时间； $\gamma$ 是表观密度。

表观密度是影响到泡沫塑料耐侵蚀性的孔泡结构的主要参数。另一方面，当一种聚合物基体向另一种过渡时，常数A受侵蚀速度的影响，可变化好几倍。除此以外，涉及到常数K的侵蚀稳定性可以因气候区域的不同而有很大的变化：在雅库茨克城区域（很冷的气候）为0.6；在费拉基米尔城区域（中等冷度的气候）为1.0；而在塔什干城区域（干热气候）为1.7；巴统城区域（湿热气候）为2.5；在赤道区域（热的海洋气候）为2.6。

虽然泡沫塑料基体材料结构变化的特点接近于整块聚合物的结构变化特点，但孔泡结构的影响会导致在耐大气性试验情况下气候因素作用发生变化。例如：整块聚合物在很冷的气候情况下比中等冷的气候情况下老化得快（因为在北纬太阳辐射的紫外成分显著地增加）。相反，对泡沫塑料来讲，在中等冷度的气候区域，侵蚀要比在雅库茨克城区域来得大。众所周知，这与在雨、风力和太阳辐射等作用下，试样表面的严重剥落有关。

闭孔泡内部气体的压力和成分的变化，大大地影响到老化过程中泡沫塑料的导热系数、拉伸破坏应力、热的线膨胀系数、介电性能、尺寸稳定性。在闭孔泡中气体压力和成份的变化（由于同周围环境介质进行气体的交换和在聚合物基体内溶解的结果），强烈地影响到泡沫塑料的导热系数。例如：用碳酸气发泡的聚氨酯没有气密的密封作用，在这种情况下二氧化碳和氮气经过泡壁的大量渗透，导致闭孔泡中内外气体的组成和压力很快就达到平衡。对于用氟立昂11来发泡的泡沫塑料而言，发泡剂的缓慢扩散使它能长时间地保持高度的绝热性能。例如，用氟立昂来发泡的轻质聚氨酯，在不高的温度下经过30年后，导热系数的计算值从0.0067仅提高到0.0092千焦耳/米·时·°C。

孔泡结构的特殊影响也出现在开孔泡沫塑料上，在深度老化阶段中，其发泡方向上的导热系数保留值要比垂直方向上的来得大，这是由于辐射的缘故。同样的原因，大孔聚氨酯泡

沫在深度老化时，其导热系数要比小孔的来得大。可以预料，由氟立昂增塑了的泡沫塑料的聚合物基体在老化时，基体材料的力学性能会发生变化，这和泡沫塑料是一样的。但是，这个问题在文献中还没有研究过。轻质泡沫塑料的聚合物基体在不高的温度下老化，不会导致导热性能的显著变化，这是泡沫塑料的特性。泡沫塑料的绝热性能会由于吸水而急剧地恶化。

对泡沫塑料而言，孔泡内外气体的交换速度与试样或制品的几何和比例因素、是否存在不渗透膜、界面层的情况密切有关。上述因素甚至在老化初始阶段也会急剧地改变泡沫塑料的导热系数。

经提高了表观密度（ $\gamma > 80$  公斤/米<sup>3</sup>）的泡沫聚氨酯、泡沫聚环氧、泡沫聚苯乙烯，在适中冷度的气温情况下经过 1~5 年的老化，力学强度略有增加，这主要是由聚合物的结构化引起的。对于用碳酸气发泡的轻质闭孔泡沫塑料来讲（ $\gamma < 80$  公斤/米<sup>3</sup>），连压缩时的破坏应力也稍有降低，而这时，用氟立昂发泡的泡沫塑料，在老化的开始阶段，压缩破坏应力已提高 0.05 百万巴。这可以用闭孔内外气体压力降发生变化来解释。对于轻质开孔酚醛的和脲醛的泡沫塑料来讲，这时的压缩破坏应力变化不显著。因此，在自然老化情况下，泡沫塑料力学性能的稳定性在很大程度上是由基体材料的稳定性和孔泡结构来决定的。

由于在无线电设备器件的外壳包装中，广泛地使用泡沫塑料，所以已有关于硬质泡沫塑料在持续 5 年气候试验情况下，其孔泡结构对介电性能影响的研究。研究表明：在初始状态中，表观密度的变化和发泡剂的类型对介电穿透度和介电损耗角正切值没有严重的影响。用氟立昂发泡的泡沫塑料的介电强度，是用碳酸气发泡的泡沫塑料的两倍。在 5 年的大气试验中，泡沫聚氨酯、泡沫聚环氧、泡沫聚苯乙烯的介电指标具有很高的稳定性。用氟立昂发泡的泡沫塑料的高介电强度，再次证实在孔泡中保持有相当数量的氟立昂。

耐高温长期作用的性能，是泡沫塑料的主要使用特性之一。因此，泡沫材料的热老化是最受人注意的。已明确，泡沫材料在热老化时性能的变化，由基体材料的化学或物理过程（闭孔中气体的交换、残余应力的产生与松弛等）决定。这时，结构化、热降解或热氧化降解的速度不仅取决于热老化的温度，而且与泡沫塑料的表观密度、老化时间有关，当然还与基体材料的性能有关。

泡沫聚氨酯、泡沫聚氯乙烯、酚醛泡沫塑料、泡沫聚环氧、泡沫聚乙烯的热老化，伴随有重量的减少，收缩或膨胀，力学性能、热物理性能、介电性能的变化。

在热老化的最初阶段中力学性能的变化，常用座标为  $\lg \tau - 1/T$  的图中直线部分表示。有时这可用来预测泡沫材料在一定温度—时间范围内的行为。但是，在热老化的后阶段中，强度和形变特性的变化特点是表现得相当复杂的。

对聚醚型泡沫聚氨酯而言，在热氧化（温度在 100°C 以上）后阶段中，其力学特性的稳定性随表观密度的提高而上升，这是由于在重的试样中氧气的扩散速度较慢所致。对聚酯型的泡沫聚氨酯而言，重的泡沫塑料试样的稳定性表现得较轻的泡沫塑料试样的稳定性差，这可以用老化过程中降解产物的影响来解释。

在温度为 100°C 以上的老化后阶段中，聚醚型弹性泡沫聚氨酯的稳定性要比聚酯型泡沫聚氨酯的好。而在温度高于 125°C 时，聚酯型泡沫聚氨酯的稳定性却比聚醚型泡沫聚氨酯的好。两者在老化过程中压缩破坏应力和压缩弹性模量的变化特性是不一样的。一般，在温度高于 75°C 下，可开始看到由于进一步固化使上述指标增加，随后则由于热氧化降解，上述

指标下降,最后,由于共轭键体系的发展,它们又重新上升。

在高温热氧化情况下,聚醚型泡沫聚氨酯的稳定性差,这与氧作用位于醚键 $\alpha$ 位的次甲基上的氢原子时聚氨酯的热氧化有关。

已对泡沫聚氨酯在广泛的温度范围内的老化机理和动力学进行了最为充分的研究。对各种泡沫聚氨酯在空气中于高温下(200~900°C)的热分解进行了研究,其目的在于评定它们的着火性和毒性。结果表明:分解时伴随有含氮物质、一氧化碳、二氧化碳、烃类和其它化合物的大量析出。在这种情况下,甚至在降解的开始阶段,就已经发现氮含量的显著减少。但是,泡沫聚氨酯主要是应用在温度不太高的地方(150°C以下)。因此,为了解泡沫材料在实际使用情况下的老化过程,对其在深度老化阶段的行为进行研究有很大的意义。我们在模拟系统中研究了泡沫塑料的热氧化降解和热降解,得到有关分解机理、稳定性、相互影响和基体材料(聚醚型聚氨酯)稳定可能性的最完整的资料。在聚氨酯降解时,产生了气态一氧化碳和二氧化碳、甲醛、水、甲烷和其它低分子烃类。降解伴随有聚醚链中不饱和键、羰基和羟基的增加。顺磁性产物的生成也影响到聚氨酯中降解过程的发展。泡沫聚氨酯在提高温度下(150°C以下)长期老化时,聚合物醚链的分解过程、氨基基的断裂、吸收氧气生成氧化物以及过氧化物的分解占优势。但泡沫聚氨酯在温度低于150°C下的老化,与其在高温下的降解是不一样的。在前者情况即使在深度老化时,泡沫塑料中氮含量的降低也不大,也就是说,泡沫聚氨酯的热氧化降解机理在150°C范围内发生变化。在弹性泡沫聚氨酯老化的后阶段中,结构—力学的变化也同单塑料\*聚合物一样,可采用Колбратин方程式很方便地进行研究。

对于以聚醚和二苯基甲烷二异氰酸酯为基的泡沫聚氨酯而言,随着老化时间的增加可以发现顺磁性产物的生成和累积。正如在某文献中所表明的那样,聚氨酯中的共轭键体系可通过各种不同的途径而发展:在微量氧情况下,生成羧二亚胺基,ArNH基团重新结合而生成ArNHNHAr,它们的脱氢并通过N=N基团导致芳香环的共轭。同某些文献中的200~300°C下泡沫聚氨酯的高温热解相比较,只有在热老化很后的阶段中(125°C下,  $3 \times 10^4$ 小时)才能发现有顺磁性产物的显著累积。

研究泡沫塑料在低温下的稳定性的文献不多。虽然在低温下聚合物的老化是相当缓慢的,以致实际上可以忽略,但是泡沫塑料的孔泡结构却会大大影响其物理力学性能的稳定性。例如,对于轻质( $\gamma < 30$ 公斤/米<sup>3</sup>)的闭孔硬质泡沫塑料而言,在低温长期作用下,可能由于提高了孔泡内外气体的压力降而产生相当大的收缩。但对另外一些重质的以及轻质的开孔泡沫塑料而言,零下温度的长期作用(-20~-60°C, 2000小时)不会导致物理力学性能的显著改变。在南极洲和雅库茨克城区域,在避免大气因素直接作用的情况下进行的气候试验也证实了这些性能的高度稳定性。

在零下温度和饱和水的周期性作用下,泡沫塑料的老化却很严重。例如,只经过10个周期性的冰冻作用之后,就出现孔壁的明显破坏,导致物理力学性能的特殊变化。由于泡沫塑料的老化在高湿或在水介质中的情况下,会显著地加速,因此应加以足够的重视。水份对泡

(下转第38页)

\* 苏联商品名,成份为:酚醛树脂+木粉,以下同。

—校者注

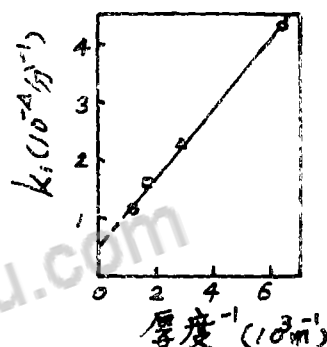
$$-dc/dt = V/\rho l = KC/\rho l \quad (5)$$

这样,可预想由于挥发使浓度减小的速率常数与薄膜厚度值的倒数是直线关系。图10给出SantonoxR浓度减小的速率常数K与厚度值倒数的关系线。这图线与予想结果是近似一致的。图中的 $k_r$ 值是当厚度为无穷大时的速率常数。可以认为 $K_r$ 值是反映由于某些其它因素而使得SantonoxR浓度减小的速率常数。这些其他因素不是挥发作用而是各种各样的化学反应。由于挥发使得浓度减小的速率常数等于 $k_1 - k_r$ 。因而可以求出由于挥发浓度减小的比率。当聚乙烯薄膜厚度是150和270微米时,这比例分别是大于90%和近似85%。150和270微米厚度分别相对于直径为0.5和0.9毫米电线的线芯绝缘材料的厚度。可以说在热烘箱老化中,聚烯烃中的抗氧剂SantonoxR大部份是挥发丢失了。

图10: 90°C老化下, 速率常数的厚度关系图中符号与图9 相同。

从图10中直线的斜率求得式(5)中的K值是 $6.5 \times 10^{-8}$ 克/厘米<sup>2</sup>·分。可以认为这是获得溶解在聚合物中添加剂的挥发速度常数的第一个例子。

参考文献(略)



译自 Polymer Chemistry Edition Journal of Polymer Science  
vol21 NO2 February 1983 P557~564

译者: 梁敬章 校核: 林植仁

(接上第32页)

沫塑产生的增塑和水解作用,是与它对单塑料聚合物的作用不同的。但在多孔材料中水份的扩散要快得多,且对物理力学性能的影响要大得多。例如,在28昼夜水的作用下,泡沫聚苯乙烯的强度降低8~40%;酚醛泡沫塑料降低55%。如果在材料中引入耐燃添加剂,则在高湿情况下泡沫塑料的老化会大大地加速。

在高湿情况下,在聚酯型弹性泡沫聚氨酯的使用过程中,其强度特性会相当快地降低。这同大分子聚氨酯的酯基、脲素基和氨酯基团的水解分解有关。这些反应也可以因聚合物中的残留催化剂以及水解产物而催化加速,也就是说,分解作用可以是自动催化的。水解的过程导致大分子网状结构的破坏,并逐渐地从它里面析出单个的带支链或线型的碎片。由于这种结果,使弹性泡沫聚氨酯的物理力学性能出现恶化。

因此,对于泡沫塑料来讲,作为其物理力学性能指标的特点,不仅由它们的孔泡结构所决定,也由它们在老化初始阶段和后阶段中结构和力学性能变化的情况所决定。在一系列情况下泡沫塑料性能变化的机理和动力学或与基体材料的老化过程有关,或与孔泡结构的物理过程有关。(参考文献18篇略)

《Пластические Массы》 1982, №2, 24—26

无锡市彩印厂 周祥兴译

化工部老化所 甘润德校

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. 混凝土表面防护涂料的试验研究](#)
- [2. 聚醚聚氨酯泡沫塑料的辐射老化研究](#)
- [3. 硬质聚氨酯泡沫塑料老化性能评价](#)
- [4. 老化对慢回弹聚氨酯泡沫塑料吸声性能影响的研究](#)
- [5. 聚氨酯泡沫塑料老化问题研究进展](#)
- [6. 老化对含三氯乙基磷酸酯的弹性聚氨酯泡沫塑料可燃性的影响](#)
- [7. 硬质聚氨酯泡沫塑料室内贮存老化机理研究](#)
- [8. 泡沫塑料热阻性能加速老化试验理论模型](#)
- [9. 聚氨酯泡沫塑料的导热系数和热老化机理](#)
- [10. 泡沫塑料的老化](#)