

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.09.020

聚氨酯纤维的紫外老化特性及分析^{*}

游革新¹, 蔡斯迪¹, 周序霖¹, 杨波², 周秀文²

(1. 华南理工大学机械与汽车工程学院, 广州 510640; 2. 中国工程物理研究院, 四川绵阳 621000)

摘要: 为了考察聚醚型聚氨酯纤维的紫外老化特性, 通过扫描电镜观察、黏数测定、红外光谱、小角 X 射线散射、动态热力学性能测试和拉伸性能测试对纤维在人工加速紫外老化条件下的表面形貌、化学结构、有序微区结构及力学性能的变化进行了表征。结果表明, 在试验设置的紫外老化条件下, 聚氨酯纤维在老化初期过程表面形貌无明显变化, 后期出现明显刻蚀作用, 黏数在老化过程中有一定程度的下降, 纤维分子 C—N 键和少量 C—O 键发生断裂, 硬段结构中氢键化程度先增大后减小, 老化初期分子键断裂, 提高链流动性, 促使纤维分子形成有序微区, 老化过程中纤维有序微区结构尺寸先增大后减小, 玻璃化转变温度呈先上升后下降的趋势, 断裂强度和断裂伸长率随着老化时间的增加而下降。研究结果为制备环境适应性强的聚氨酯纤维提供基础数据。

关键词: 聚氨酯纤维; 紫外老化; 微观结构; 力学性能

中图分类号: TQ317.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)09-0093-06

Characteristics and Analysis of UV Aging of Polyurethane

You Gexin¹, Cai Sidi¹, Zhou Xulin¹, Yang Bo², Zhou Xiuwen²

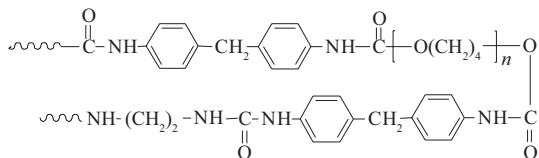
(1. School of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621000, China)

Abstract: In order to investigate the UV aging characteristics of polyether type polyurethane fiber, the surface morphology, chemical structure, ordered micro-structure and mechanical properties of UV aging fibers were characterized by SEM, viscosity measurement, FTIR, small angle X-ray scattering, DMA and tensile test. The results show that there is no obvious change in the surface morphology of the polyurethane fiber during the initial aging process, and the etching rate of the polyurethane fiber in the process of aging is obvious. The viscosity number of the polyurethane fiber in the aging process is decreased to a certain extent, C—N and a little of C—O break, the degree of hydrogen bonding in the hard segment structure increases first and then decreases, and the molecular bond breaks at the initial stage of aging, and the flowability of the chain is improved, and the fiber molecules are formed into ordered micro-regions. The glass transition temperature increases first and then decreases, and the breaking strength and elongation at break decrease with the increase of aging time. The results provide basic data for the preparation of environmentally friendly polyurethane fibers.

Keywords: polyurethane fiber; UV aging; micro structure; mechanical property

聚氨基甲酸酯纤维, 别名氨纶, 其聚醚型品种是由芳香双异氰酸酯与含有羟基的醇类形成的嵌段共聚物, 其结构式如下:



高分子聚醚二醇构成软链段, 玻璃化转变温度 (T_g) 低, 表现高弹态; 氨基甲酸酯基、脲基和芳基构成硬链段, T_g 高, 易结晶, 起结点作用^[1]。软硬交替的分子结构使得聚氨酯纤维的回弹应力恒定和尺寸

稳定, 满足 Z 箍缩加速器自适应丝阵负载的精度要求, 在 高能密度物理、惯性约束聚变等国防领域及聚变能源等民用领域的应用趋势增长^[2], 而在 Z 箍缩实验中, 丝阵在高电流作用下产生紫外线, 聚氨酯纤维需经受紫外光的考验, 其紫外老化特性成为衡量 Z 箍缩器丝阵自适应性的重要指标。

目前, 关于聚氨酯紫外老化的研究对象多为聚

^{*} 国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金项目 (U1430107)

联系人: 游革新, 教授级高级工程师, 主要从事高分子材料的成型加工与应用研究

收稿日期: 2017-06-26

氨酯弹性体,已有研究讨论了硬段含量、软段类型、光稳定剂对耐紫外线稳定性的影响^[3-6]。刘凉冰等^[7]在聚氨酯的紫外老化研究中发现,聚氨酯受到紫外线的照射后,氨基甲酸酯结构发生破坏,有2种断裂形式,一种是C—O键的断裂,一种是C—N键的断裂,并且随着照射时间的增加,其断裂强度和伸长率均有所下降。P. Blais等^[8]证实了紫外老化时间与聚酯端羧基含量呈正相关,并且随着老化时间的增加,力学性能变差。杨慧等^[9]对热塑性聚氨酯紫外老化行为进行研究,发现随着老化时间的增加,仅有少量氨酯键发生断裂,生成烯胺导致外观变黄。而关于聚醚型聚氨酯纤维在紫外光波段下的讨论几乎没有。

笔者通过自制聚醚型聚氨酯纤维,将其置于紫外光下进行老化,系统地讨论紫外老化对纤维表面形貌、化学结构、有序微区结构及力学性能的影响,为制备环境适应性强的聚氨酯纤维奠定基础。

1 实验部分

1.1 原材料

聚四亚甲基醚二醇 (PTMG): 工业级,四川天华富邦化工有限责任公司;

4,4'-二苯基甲烷-二异氰酸酯 (MDI): 工业级,烟台万华化学有限公司;

乙二胺 (EDA): 工业级,日本东曹株式会社;

N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc): 工业级,浙江江山化工股份有限公司。

1.2 仪器与设备

紫外耐候试验机: QUV 型,东莞市爱固检测仪器有限公司;

万能材料试验机: 5965 型,美国 Instron 公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析仪: Vector-33 型,德国 Bruker 公司;

钨灯丝扫描电子显微镜 (SEM): S-3700N 型,日本 Hitachi 公司;

小角/广角 X 射线系统: SAXSess 型,奥地利 AntonPaar 公司;

动态力学分析仪: Q800 型,美国 TA 仪器公司。

1.3 试样制备与老化试验

(1) 合成。

分两步法合成氨纶,首先将物质的量比 1.6 : 1 的异氰酸酯和聚醚多元醇预聚合,溶于 DMAc 中制成预聚体原液,之后加入计量好的 EDA 进行扩链得到纺丝原液,以适当的牵伸比从喷丝口挤出进入甬

道,适当调节甬道温度和甬道风速,使纺丝原液经过甬道固化成丝,经过卷绕制成 105D 干纺氨纶样品。

(2) 紫外光加速老化。

测试室配有 UVA-340 荧光灯,在 1 W/m² 的照射下,50℃ 的干燥环境中进行 8 h 紫外线循环操作,在 40℃ 下没有 UV 辐射的条件下进行 2 h 冷凝循环。将一部分样品以 50 h 定期时间间隔从 QUV 室中取出,样品测试前在大气环境条件下保持 24 h。老化周期见图 1。

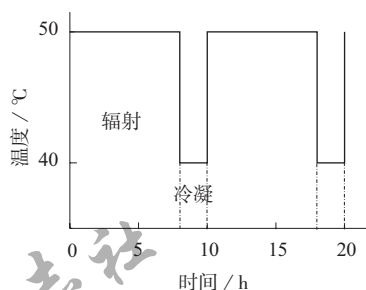


图1 聚氨酯纤维紫外加速老化周期

1.4 测试与表征

表面形貌: 将纤维固定于样品台上,喷金后采用 SEM 进行观察并拍照,工作电压为 20 kV。

黏数测定: 参照 GB/T 1632.1-2008,以二甲基甲酰胺为溶剂,配制成 0.0025 g/mL 的溶液,采用乌氏黏度计,实验温度为 25℃,并通过式 (1) 计算聚氨酯纤维的黏数。

$$\eta = \frac{t - t_0}{t_0 \rho_p} \quad (1)$$

式中: η ——黏数, mL/g ;

t ——溶液流经的时间, s ;

t_0 ——溶剂流经的时间, s ;

ρ_p ——溶液的质量浓度, g/mL。

FTIR 分析: 对样品进行衰减全反射红外测试,波数范围为 4000 ~ 500 cm⁻¹,扫描次数为 32 次,分辨率为 0.5 cm⁻¹。

小角 X 射线散射 (SAXS) 分析: 将纤维样品剪碎成粉末状固定样品室中,散射图谱通过 SAXSess 散射系统检测,工作电压 40 kV,工作电流 50 mA,光源 Cu-K α ,波长 $\lambda=0.15442$ nm,样品到检测器距离 261.2 mm,微区尺寸由 SAXS quant 3.0 软件进行计算处理。

拉伸性能采用万能材料试验机按照 FZ/T 50006-2013 和 FZ/T 50007-2012 测试,试样的夹持距离为 50 mm,拉伸速率为 500 mm/min,测试

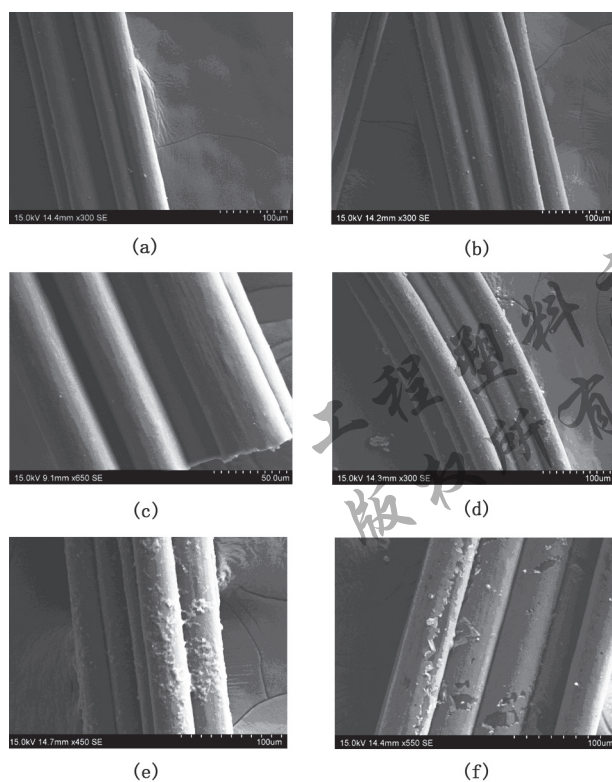
温度为室温,每组样品测试 20 次,取平均值。

动态热力学性能分析 (DMA): 将试样固定在 DMA 夹具上,在 $-100 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 范围内,以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行加热,在这一过程施加一定的静态力和动态力,设定频率为 1 Hz 进行测定,每个样品重复 3 次。

2 结果与讨论

2.1 紫外老化对聚氨酯纤维表面形貌的影响

为表征紫外老化对聚氨酯纤维表面形貌的影响,利用 SEM 对老化不同时间的纤维进行拍照,得到表面结构如图 2 所示。



老化时间: a—0 h; b—50 h; c—100 h; d—150 h;
e—200 h; f—250 h

图 2 不同老化时间纤维的 SEM 照片

从图 2 可以看出,聚氨酯纤维的微观表面形貌是由许多纤维束粘结而成的结构,未老化的纤维结构紧凑,表面光滑,规整度高,无明显孔隙;老化 50 h 后,从纤维表面没有看出明显变化,局部发生了微小扭曲变形;老化 100 h,纤维出现了明显的沿轴向的带状微孔,且孔隙较大;老化 150 h,纤维表面开始变得粗糙,局部有凹坑出现;老化 200 h,纤维表面粗糙度明显变高;老化 250 h,纤维表面开始出现大面积剥落,产生一些裂痕,有明显的刻蚀作

用。表明聚氨酯纤维经过紫外老化后发生降解现象,大分子链发生断裂,导致表面出现缺陷。

2.2 紫外老化对聚氨酯纤维化学结构的影响

纤维经过紫外老化后,大分子链发生断裂,通过测试不同老化时间纤维黏数的变化,考察纤维老化过程中相对分子量的变化趋势,结果如表 1 所示。

表 1 紫外老化对纤维黏数的影响

项目	老化时间 / h					
	0	50	100	150	200	250
黏数 / (mL · g ⁻¹)	51.282	50.256	49.744	48.718	48.829	45.154

从表 1 可以看出,聚氨酯纤维经过 250 h 紫外老化后,纤维黏数表现为一定程度的降低,黏数保持率为 88.05%,分子量降低,说明纤维分子发生一定程度的降解,分子链发生断裂。这可能是由于聚氨酯纤维受到紫外光照射后,氨基甲酸酯结构容易受到破坏,发生 C—O 键的断裂和 C—N 键的断裂 [10–11]。

为了定量说明纤维紫外老化过程中分子链断裂的情况,通过 FTIR 进一步研究,结果如图 3 所示。图 3 中 1730 cm^{-1} 为聚氨酯羰基—C=O 吸收振动峰, 1534 cm^{-1} 为—C—NH 基团的—NH 和—CN 的吸收振动峰, 1220 cm^{-1} 为 C—O 键的吸收振动峰。据文献 [12],光老化前后 1411 cm^{-1} 处 C—H 弯曲振动峰基本不发生变化,将该吸收峰作为基准峰,以 $1730, 1534, 1220\text{ cm}^{-1}$ 处峰强度与基准峰强度之比分析老化过程中其相对含量的变化,如图 4 所示。

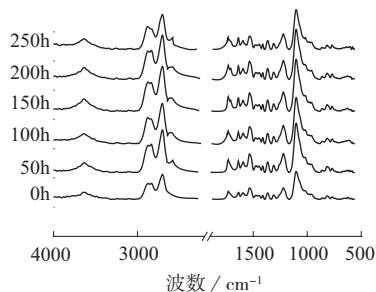


图 3 不同老化时间纤维的 FTIR 谱图

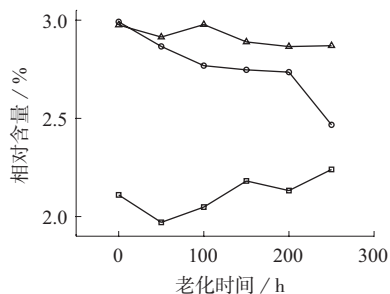


图 4 紫外老化过程中不同吸收峰相对强度的变化

从图4可以看出, 1730 cm^{-1} 处峰强与基准峰强的比值随着老化时间的增加而先减小后增加,推测聚氨酯纤维初始老化阶段,部分 $\text{C}=\text{O}$ 键发生断裂,随着老化时间的增加,可能有新的羰基基团如醌-酰亚胺结构生成^[13]。 1534^{-1} 和 1220 cm^{-1} 处峰强与基准峰强的比值随着老化时间的增加而稍有减小,证实 $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{O}$ 键发生断裂,聚氨酯纤维发生降解,经过 250 h 紫外老化后, $\text{C}-\text{N}$ 吸收峰的吸光度下降 17.54%, $\text{C}-\text{O}$ 吸收峰的吸光度下降 3.54%,说明纤维光降解链断裂形式主要为 $\text{C}-\text{N}$ 键断裂,这可能是因为 $\text{C}-\text{N}$ 键比 $\text{C}-\text{O}$ 键键能低,更容易受到光作用而发生断裂^[14]。

紫外老化过程中,聚氨酯纤维分子间作用力如氢键含量的变化,也会导致红外吸收峰发生些许变化。纤维结构中 $-\text{NH}-$ 和羰基或者醚键会形成氢键,而硬段结构中的 $-\text{NH}-$ 与羰基形成的氢键强弱直接影响纤维微观有序结构,故着重研究羰基区的红外光谱^[15],如图5所示。

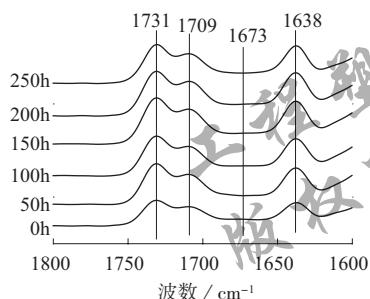


图5 不同老化时间纤维羰基区的 FTIR 谱图

对不同老化时间纤维 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动区域使用二阶微分法找出重叠峰的位置, 1731 cm^{-1} 为游离氨基甲酸酯 $\text{C}=\text{O}$, 1709 cm^{-1} 为不完善氢键化氨基甲酸酯 $\text{C}=\text{O}$, 1673 cm^{-1} 为游离脲 $\text{C}=\text{O}$, 1638 cm^{-1} 为完善氢键化脲 $\text{C}=\text{O}$, 然后采用 Lorentz 法进行分峰拟合处理,并且按氢键化程度公式进行计算^[15],结果如表2所示。

表2 不同紫外老化时间聚氨酯纤维的氢键化程度

项目	老化时间 / h					
	0	50	100	150	200	250
氢键化程度 / %	55.88	66.02	65.10	64.70	64.12	63.77

从表2可以看出,聚氨酯纤维在紫外老化 50 h 内,氢键化程度增加,之后随着老化时间的增加,氢键化程度减小。老化初期,分子链发生断裂导致分子量降低,增加了分子链迁移率,导致分子链具有更高的流动性,有利于分子结构有规重排,更容易向硬

段相转变,故氢键化程度增加,随着紫外老化程度的增加,分子链吸收紫外光能量从而加剧分子运动,挣脱了硬段的牵引力,使得纤维分子间作用力减弱,故氢键化程度减小。

2.3 紫外老化对聚氨酯纤维有序微区结构的影响

图6为聚氨酯纤维紫外老化不同时间下的 SAXS 图谱。

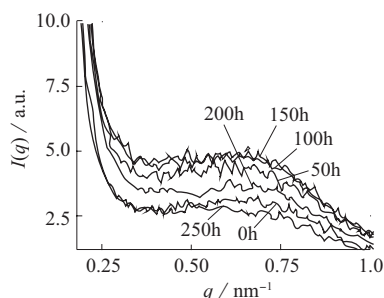


图6 不同老化时间纤维的 SAXS 图谱

从图6可看出,散射曲线在 $q=0.65\text{ nm}^{-1}$ 处出现肩峰,由于微区结构的随机分布性,表现为散射强度随着散射角的增大而逐渐减小,散射肩的出现表明纤维内部存在结构规整的有序微区结构。SAXS 的信号来自有序微区与无定形区的电子云密度差^[16],说明,聚氨酯纤维整体呈现无定形状态,而在无定形区域中随机分布着电子云密度较高的相对有序微区。在紫外加速老化过程中,纤维的散射强度在 $q=0.2\sim0.7\text{ nm}^{-1}$ 范围内随老化时间先增大后减小,老化时间为 150 h 时, SAXS 的散射强度最强,表明紫外老化初期分子链断裂增加了迁移率,有利于聚氨酯纤维形成分子链排列更加规整的微晶结构,由微晶结构形成完整度更高的有序聚集微区结构。

为了准确分析纤维有序微区的结构特征,根据 Guinier 公式 $\ln[I(q)]=\ln[I(0)]-R_g^2q^2/3$, (R_g 为有序微区的均方根旋转半径, $I(0)$ 为 $q=0$ 时的散射强度) 对散射信号进行分离,分离结果见图7。根据所得

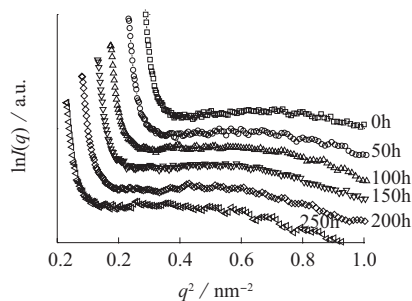


图7 不同老化时间纤维的 Guinier 图

Guinier 曲线中起始线性部分,拟合 $\ln[I(q)]$ 对 q^2 作图所得直线进行外推,可得到不同紫外老化时间纤维有序微区的均方根旋转半径 R_g 值^[17],如表3所示。

表3 不同紫外老化时间纤维有序微区结构的均方根旋转半径 R_g 值

项目	老化时间 / h					
	0	50	100	150	200	250
R_g / nm	10.18	10.77	11.12	11.27	11.43	10.83

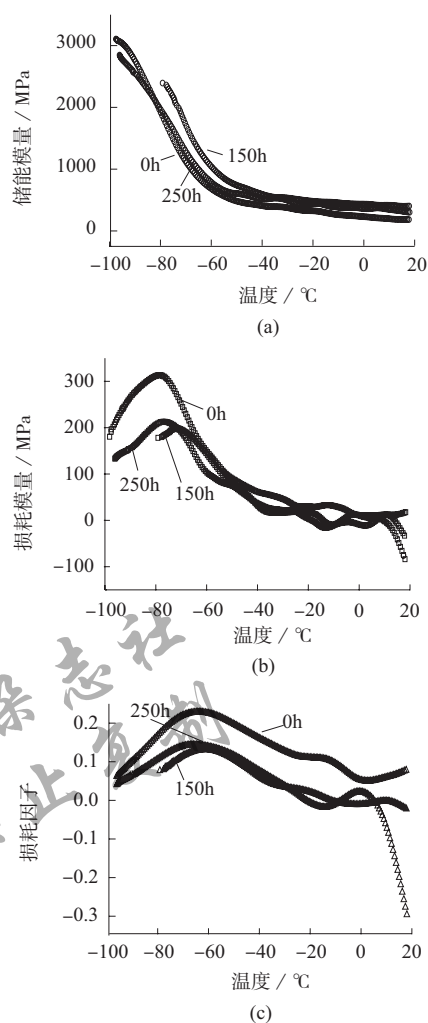
由图7和表3可以看出,随着紫外老化时间的增加,聚氨酯纤维有序微区的 R_g 值先增加后减小。结合红外分析的结果可知,老化初期,纤维的氢键化程度增加,更容易向硬段相转变,分子结构进行有序排列,有序微区尺寸增大,随着老化时间的增加,氢键化程度有所减小,分子间作用力减弱,形成的有序微区结构松散,所以有序微区尺寸稍有增大,继续老化,有序微区结构遭到破坏而减小了有序微区尺寸。

2.4 紫外老化对聚氨酯纤维动态热力学性能的影响

图8是聚氨酯纤维分别紫外加速老化不同时间后的DMA谱图。从图8可以看出,在 T_g 以下,整个聚氨酯纤维处于玻璃态,分子链被冻结,链段之间不发生相对位移,储能模量保持在较高的水平,损耗模量相对较低,当温度升高时,软链段开始发生玻璃化转变,故储能模量下降,这个过程中软链段运动需要克服内摩擦力,表现为损耗模量的增加。根据ISO标准,以损耗模量的峰值所对应的温度定义为 T_g 。由图8可知,未老化纤维的 T_g 约为 -78°C ,老化150 h后,纤维的 T_g 增大到 -71°C ,老化到250 h,纤维的 T_g 约为 -76°C 。随着老化时间的延长,聚氨酯纤维的 T_g 有所增加,结合SAXS的分析结果可知,纤维在初期老化分子链断裂形成更为完善的有序微区结构,有序微区尺寸的增大使得分子链段在运动时受到的内摩擦力增大,所消耗的能量也越大,故 T_g 有所上升,老化后期,有序微区遭到破坏,分子链运动阻力减小, T_g 下降。

2.5 紫外老化对聚氨酯纤维拉伸性能的影响

对经过不同紫外老化时间的聚氨酯纤维,分别测试其断裂强力和断裂伸长率,得到的曲线如图9所示。从图9可以看出,聚氨酯纤维的断裂强力和断裂伸长率随着老化时间的延长一直下降,老化250 h后,断裂强力和断裂伸长率分别下降了9.3%和14.6%。老化初期,断裂伸长率下降的幅度比断裂强力下降的幅度大,这与初期大分子链断裂与有序微区结构的变化有关。老化的初始阶段,断裂强力下降有所波动,老化150 h后,纤维断裂强力下降比较明显,这是因为一方面相比于结构紧凑的结晶



a—储能模量; b—损耗模量; c—损耗因子

图8 不同老化时间纤维的DMA谱图

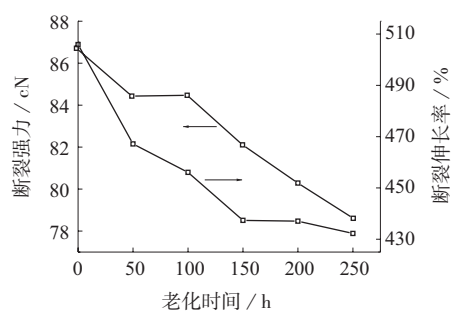


图9 不同老化时间纤维的断裂强力和断裂伸长率

区,空气更容易进入无定形区,在紫外线的诱导下无定形区降解导致缠结的大分子链发生断裂,力学性能下降,另一方面,断裂的分子链流动性更高,更容易向硬段相转变,使得有序排列结构增加,起到补强作用。而老化后期,纤维分子链无规断裂及有序微区结构的破坏导致纤维表面出现很多力学缺陷,断裂强力下降,这与上述测试中表面形貌的劣化相吻合。

3 结论

(1) 由 SEM 分析可知,聚氨酯纤维表面形貌紫外老化初期阶段没有明显变化,老化 250 h 后,纤维表面粗糙度变大,有明显的刻蚀现象。

(2) 纤维黏数随着老化时间的增加而降低,老化 250 h 后黏数保持率为 88.05%,红外分析结果表明老化过程中纤维分子 C—N 键和少量 C—O 键发生断裂,并且硬段结构中氢键化程度随老化时间先增大后减小。

(3) 在 $q=0.2 \sim 0.7 \text{ nm}^{-1}$ 范围,纤维的 SAXS 散射强度随着老化时间先增大后减小,老化时间为 150 h 时, SAXS 的散射强度最强。随着老化时间的增加,纤维有序微区结构的尺寸先增加后减小,表明老化初期无定形区部分形成排列更规整的结晶结构,促使纤维分子形成有序微区。

(4) 紫外老化过程中,纤维的 T_g 有先上升后下降的趋势,断裂强力和断裂伸长率随着老化时间的增加而下降。

参考文献

- [1] 宋心远. 弹性纤维纺织品的弹性、染整加工和助剂[J]. 印染助剂, 2011, 28(3):1-14.
Song Xinyuan. Elasticity, dyeing and finishing of elastic fiber textiles[J]. Auxiliaries, 2011, 28(3):1-14.
- [2] 孙凤举, 邱爱慈, 曾江涛, 等. 快 Z 箍缩高功率脉冲加速器概念设计的发展[C]// 全国荷电粒子源、粒子束学术会议暨中国电工技术学会粒子加速器学术交流会, 2008.
Sun Fengju, Qiu Aici, Zeng Jiangtao, et al. Development of conceptual design of fast Z-pinch high power pulse accelerator [C]//National Symposium on charged particle, particle beam and conference of particle accelerator of China electrotechnical society, 2008.
- [3] 王士才, 李宝霞. 耐候 RIM 聚氨酯弹性体的合成及性能研究[J]. 聚氨酯工业, 1997(3):19-22.
Wang Shicai, Li Baoxia. Study on synthesis and properties of weathering RIM polyurethane elastomers[J]. Polyurethane Industry, 1997(3):19-22.
- [4] Bajsic E G, Rek V, Sendjarevic A, et al. The effect of different molecular weight of soft segments in polyurethanes on photooxidative stability[J]. Polymer Degradation & Stability, 1996, 52(3):223-233.
- [5] Furukawa M, Wakiyama K. Deterioration of novel polyester-urethane elastomers in outdoor exposure[J]. Polymer Degradation & Stability, 1999, 65(1):15-24.
- [6] 范华, 吴良义, 丁著明. 耐候性聚氨酯用稳定剂[J]. 聚氨酯工业, 2004, 19(4):5-8.
Fan Hua, Wu Liangyi, Ding Zhuming. Stabilizer for weatherability polyurethane[J]. Polyurethane Industry, 2004, 19(4):5-8.
- [7] 刘凉冰. 聚氨酯弹性体的紫外线稳定性[J]. 弹性体, 2001, 11(1):13-17.
Liu Liangbing. UV stability of polyurethane elastomers[J]. Elastomers, 2001, 11(1):13-17.
- [8] Blais P, Day M, Wiles D M. Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate). IV. Surface changes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 17(6):1 895-1 907.
- [9] 杨慧, 王相鹏, 郑津, 等. 热塑性聚氨酯弹性体的老化机理[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2017, 56(3):370-377.
Yang Hui, Wang Xiangpeng, Zheng Jin, et al. Aging mechanism of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. Journal of Xiamen University: Natural Science Edition, 2017, 56(3):370-377.
- [10] 贺传兰, 邓建国, 张银生. 聚氨酯材料的老化降解[J]. 聚氨酯工业, 2002, 17(3):1-5.
He Chuanlan, Deng Jianguo, Zhang Yinsheng. Aging degradation of polyurethane materials[J]. Polyurethane Industry, 2002, 17(3):1-5.
- [11] 陈海平, 乔迁, 涂根国. 聚氨酯材料的化学降解机理[J]. 辽宁化工, 2007, 36(8):535-539.
Chen Haiping, Qiao Qian, Tu Genguo. Chemical degradation mechanism of polyurethane materials[J]. Liaoning Chemical Industry, 2007, 36(8):535-539.
- [12] Saha S, Kocaefe D, Boluk Y, et al. Enhancing exterior durability of jack pine by photo-stabilization of acrylic polyurethane coating using bark extract. Part 1: Effect of UV on color change and ATR-FT-IR analysis[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 70(4):376-382.
- [13] 王海燕, 王艳芝, 孙宗荟, 等. 聚氨酯薄膜紫外/臭氧环境的老化行为[J]. 北京科技大学学报, 2013(12):1 636-1 642.
Wang Haiyan, Wang Yanzhi, Sun Zonghui, et al. Aging behavior of polyurethane film ultraviolet / ozone environment [J]. Journal of Beijing University of Science and Technology, 2013(12):1 636-1 642.
- [14] 吴茂英. 聚合物光老化、光稳定机理与光稳定剂(下)[J]. 高分子通报, 2006(4):89-97.
Wu Maoying. Polymer photoaging, light stabilization mechanism and light stabilizer (below)[J]. Bulletin of Polymer, 2006(4):89-97.
- [15] 苗毅, 史铁钧, 杭国培, 等. 硬段含量对聚氨酯和聚氨酯脲氢键化程度的影响[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6(2):40-44.
Miao Yi, Shi Tiejun, Hang Guopei, et al. Effects of hard segment content on hydrogenation of polyurethane and polyurethane urea [J]. Journal of Chemical Propellants and Polymeric Materials, 2008, 6(2):40-44.
- [16] Chu B J, Hsiao B S. Small-angle X-ray scattering of polymers[J]. Chemical Reviews, 2001, 101(6):1 727-1 761.
- [17] Glatter O, Kratky O. Small angle X-ray scattering[M]//Small angle x-ray scattering. Academic Press, 1982:620-626.