

典型大气环境中聚氨酯老化研究

孙岩 李晖 陈强 刘亚平 张录平 徐秋红

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 对某聚氨酯材料在漠河、万宁两地进行了5 a期的自然气候试验,考察了不同老化时间试样的外观形貌变化、微观形貌特征及力学性能变化规律。结果表明,随老化时间的增加,两地的聚氨酯材料均发生降解,试样出现表面粗糙、微观孔洞增加、力学性能下降等老化现象,且万宁地区的老化程度高于漠河地区;初步探讨了老化机理,发现除光降解、热氧降解外,还应考虑由水引起的降解。

关键词 聚氨酯 自然老化 降解

聚氨酯全称为“聚氨基甲酸酯”,是主链上含有重复氨基甲酸酯基团的大分子化合物的统称,是由有机二异氰酸酯或多异氰酸酯与二羟基或多羟基化合物加聚而成^[1]。以聚氨酯树脂为基料,以颜料、填料等为辅助材料的功能性材料,具有良好的物理、力学性能,具有坚韧、光亮、丰满、耐磨、附着力好、耐热性和耐化学药品性突出等特点^[2],并可低温固化,可大量用作宇航、武器运输工具和民用结构材料等。聚氨酯作为高分子材料具有易老化的缺点,其不同环境中的老化行为将直接影响其应用范围和使用寿命^[3-7]。鉴于此,笔者对漠河、万宁两地的聚氨酯自然老化试样进行研究。结果表明,光照、温度是引起老化的主要原因,水的存在也会加速材料的降解。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚氨酯:自制。

1.2 仪器、设备

万能材料试验机:RGT-10A型,深圳瑞格尔仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):QUANTA200型,美国FEI公司。

1.3 性能测试

拉伸强度、断裂伸长率按GB/T 528-2007测试,拉伸速度为500 mm/min;

采用SEM分析试样微观形貌;

参照GB/T 3511-2001要求,选择具有典型代表性气候环境的万宁、漠河两地进行自然气候试验,两地具体的气候特征见表1。

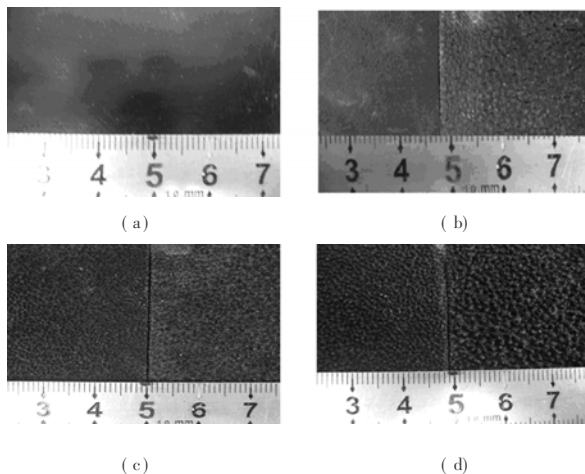
2 结果与讨论

2.1 外观形貌

不同时期试样形貌如图1所示。由图1a可知,

表1 万宁、漠河地区气候特征

试验地点	万宁	漠河
东经	110°05′	122°23′
北纬	18°58′	53°01′
海拔/m	12.3	613.0
年平均温度/℃	24.4	-3.5
年平均相对湿度/%	87	58
年日照时数/h	2426.5	2501.0
总辐照量/ $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	4825.5	4385.0
年降雨量/mm	1515.0	491.0
降水pH	5.1	5.9
气候特征	湿热区海洋气候	寒冷区内陆气候



a—原始试样; b—1a期试样(右侧为万宁试样);

c—3a期试样(右侧为万宁试样); d—5a期试样(右侧为万宁试样)

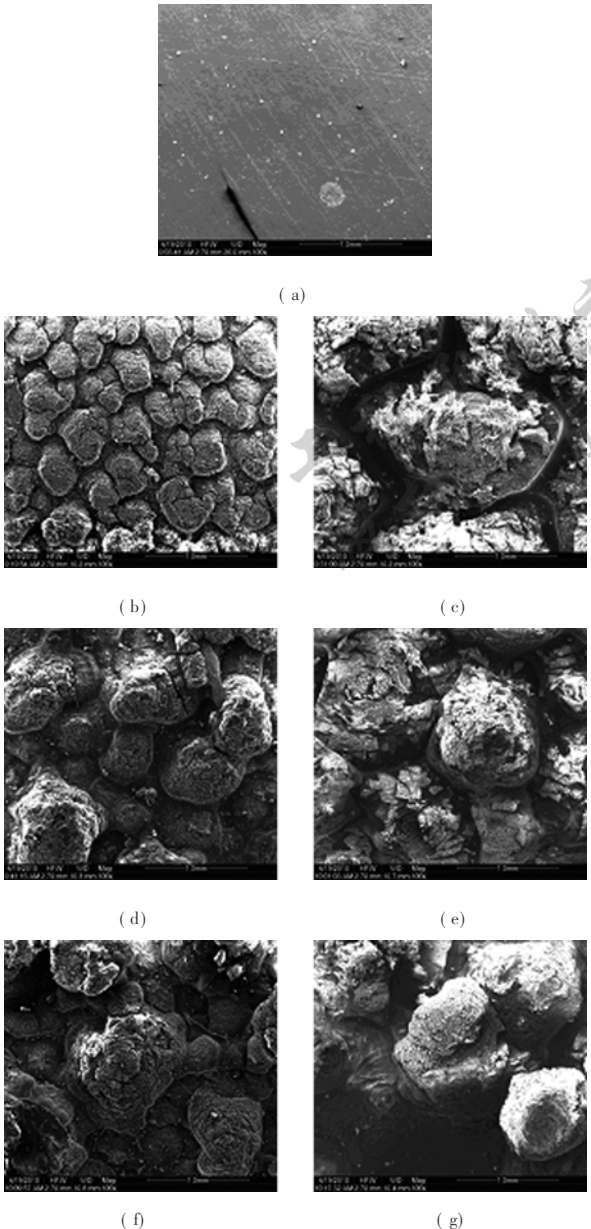
图1 不同时期试样外观形貌

试样表面平整、光亮、饱满;随老化时间的增加,两地试样表面逐渐变得粗糙,且粗糙程度增大,如图1b所示,漠河地区为细小的颗粒状,万宁地区表面颗粒状直径较大,凸起非常明显;3 a时试样表面继续向颗粒状发展,如图1c所示,漠河地区仍为小颗粒状,但颗粒密度明显减小,万宁地区颗粒状直径减小,试

样厚度同时减小;5 a 后试样继续降解,漠河地区的小颗粒状凸起密度继续减小,而万宁地区试样表面粉化现象严重,凸起的小颗粒很容易从试样表面脱落。就外观变化情况看,同一阶段万宁地区的试样老化程度均高于漠河地区,且万宁地区 1 a 的试样比漠河地区 3 a 的试样表面更加粗糙,5 a 期结束后,万宁地区的试样腐蚀深度也比漠河地区的大。

2.2 微观形貌变化

微观形貌比宏观外观更能反应表面变化情况,试样表面的微观形貌特征如图 2 所示。



a—原始试样; b—漠河 1a; c—万宁 1a; d—漠河 3a; e—万宁 3a; f—漠河 5a; g—万宁 5a
图 2 不同时期试样表面 SEM 形貌

由图 2a 可以看出,原始试样表面平整,无明显缺陷,1 a 期的宏观表面粗糙在微观上表现为随树脂的降解流失造成的块状凸起,万宁地区树脂缺失情况明显比漠河地区严重,且万宁地区块状凸起的直径较大;3 a 后随老化时间的增大,树脂进一步降解,万宁地区原来的大块凸起开始降解为大小不一的凸起,而漠河地区则随降解的进行凸起直径变大;5 a 后凸起直径变化不大,但数量减少,因树脂流失造成的凸起间距离增大。由图 2e 可以看出,万宁地区的凸起直径减小,由于万宁地区为湿热区海洋气候,全年降雨量较大,聚氨酯发生降解后的产物被雨水冲洗掉,造成表面物质损失较大^[8-9],而漠河地区的降解产物则大部分留在试样上,使得凸起的直径变大。

2.3 力学性能

试样力学性能随老化时间的增加呈现明显下降趋势,如表 2、图 3、图 4 所示。0.5 a 期时漠河地区的拉伸强度保留率为 57%,而同时期万宁地区为 44%;3 a 期时,下降趋势更加明显,漠河大气暴露 3 a 期试验的拉伸强度保留率为 41%,万宁地区的拉伸强度保留率为 25%;5 a 期时下降趋势变缓,漠河地区的拉伸性能降为原来的 36%,万宁地区降为原来的 14%,已损失大部分强度。

表 2 试样力学性能变化情况

试验地区	拉伸强度 /MPa					断裂伸长率 /%				
	原始	0.5 a	1 a	3 a	5 a	原始	0.5 a	1 a	3 a	5 a
漠河	30.2	17.1	19.5	12.4	10.9	444	412	353	340	321
万宁	30.2	13.2	12.4	7.5	4.3	444	486	328	304	220

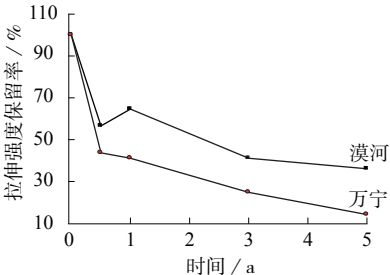


图 3 拉伸强度保留率随时间变化情况

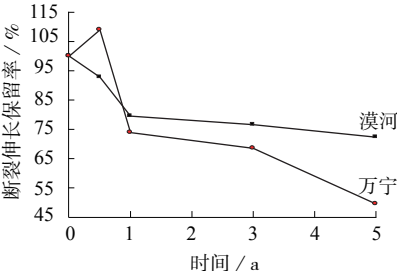


图 4 断裂伸长率保留率随时间变化情况

由图 4 可以看出,两地区试样的断裂伸长率也

随时间呈现下降趋势,但下降幅度比拉伸强度小很多,下降最快的万宁地区5 a 期结束后仍能保持原性能的50%左右。综上所述,试样的力学性能随老化时间的增加均呈现明显的下降趋势,且万宁地区试样性能下降的幅度大于漠河地区试样。

3 结语

该聚氨酯在万宁、漠河两地均发生降解,出现表面粗糙、微观孔洞增加、力学性能下降等老化现象,且万宁地区的老化程度比漠河地区严重,两地除日照时数、总辐照量差异较小外,全年平均温度和降水量均有较大差别,由水引起的聚氨酯降解应该是造成万宁地区老化程度严重的重要原因,因此有必要在今后的研究中加强聚氨酯水解机理的研究。

参考文献

[1] 山西省化工研究所. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业

出版社, 2001: 115 - 117.

[2] 王树伦, 翟文, 陈强, 等. 新型耐老化聚氨酯弹性体的制备和性能[J]. 聚氨酯工业, 2008, 23(4): 1 - 4.

[3] 朱万章. 硝酸酯基聚醚聚氨酯的老化降解 I 薄层析法检测降解产物中的胺[J]. 聚氨酯工业, 1997, 12(3): 40 - 42.

[4] 朱万章. 硝酸酯基聚醚聚氨酯的老化降解 II 非水滴定法定量测定降解产物中的胺[J]. 聚氨酯工业, 1997, 12(4): 42 - 46.

[5] 朱万章. 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[J]. 聚氨酯工业, 1999, 14(2): 4 - 8.

[6] 朱万章. 硝酸酯基聚醚聚氨酯的老化降解 IV 高填充体系耐老化性能的改进[J]. 聚氨酯工业, 2000, 15(3): 10 - 12.

[7] 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.

[8] 刘凉冰. 聚氨酯弹性体的耐水性能[J]. 弹性体, 1995, 5(3): 38 - 42.

[9] Thapliyal B P, Chand R. Advances in photodegradation and stabilization of polyurethanes[J]. Prog Polym Sci, 1990(15): 735 - 750.

RESEARCH ON THE NATURAL AGING TEST OF POLYURETHANE IN TYPICAL ATMOSPHERE

Sun Yan, Li Hui, Chen Qiang, Liu Yaping, Zhang Luping, Xu QiuHong
(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT A five-year natural aging test of one polyurethane in Mohe and Wanning was conducted and the appearance changes, micro morphology transformation and mechanical properties variations of different periods were studied. Degradation happened as time lasts according to the results, there were rough surface, micro porosity and obvious drop of mechanical properties on the samples, the aging degree of samples in Wanning was higher than that in Mohe. Besides thermal-oxidative degradation and photo degradation hydrolysis degradation would be considered.

KEYWORDS polyurethane, natural aging, degradation

宜兴市东山新材料有限公司

碳化硅微粉

我公司生产的碳化硅微粉采用气流粉碎, 细度 < 2 μm, 具有纳米材料的性能, 而价格只有其 1%, 它具有分散性好, 和塑料相容性好, 耐酸、耐碱、耐磨, 强度达九级, 明显改善塑料的耐磨性、强度、耐候性、耐高温性。

硅微粉

本品是石英经 2800℃ 电熔气化冷却的硅微粉, 具有不饱和硅酮, 和塑料的亲性好, 性能好, 但价格便宜, 只有 3 元/公斤。

陶瓷釉粉

各种熔点、各种细度陶瓷釉粉, 由于力学性能好, 耐酸、耐碱, 可提高塑料的耐磨性及力学性能。

东山公司以自主创新为立厂之本, 具有超强的自主开发能力, 欢迎各界朋友合作, 共同开发新材料、新工艺取代进口, 欢迎您提出特种需求。公司可供无机材料 200 多种, 可供各种规格玻璃粉末。

厂址: 江苏省宜兴市大浦镇宜浦路工业园区 邮编: 214226
电话: 0510 - 87457988(传真), 87457669, 13906152806 E-mail: web@188X.com
http: //www. 188X. com 开户: 工行东山办 账号: 1103028909000039117