

文章编号: 1006-9941(2006)01-0056-03

## 硬质聚氨酯泡沫塑料室内贮存老化机理研究

刘元俊<sup>1,2</sup>, 贺传兰<sup>3</sup>, 邓建国<sup>3</sup>, 尤瑜升<sup>2</sup>, 冀克俭<sup>2</sup>, 张银生<sup>2</sup>, 孙思修<sup>1</sup>

(1. 山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250100; 2. 中国兵器工业集团第五三研究所, 山东 济南 250031;  
3. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 采用室内贮存试验、人工加速湿热老化试验和红外光谱法研究了硬质聚氨酯泡沫塑料在室内贮存条件下的老化机理。结果表明: 随着老化时间的增加, 10% 定应变压缩应力和氨基甲酸酯指数不断下降, 二者之间具有显著的相关性, 室内贮存过程中, 酯基水解是导致硬质聚氨酯泡沫塑料压缩性能下降的主要原因。

**关键词:** 高分子材料; 硬质聚氨酯泡沫塑料; 贮存; 老化

**中图分类号:** TJ04; TB383

**文献标识码:** A

### 1 引言

硬质聚氨酯泡沫塑料具有良好的综合性能, 在火箭发射药、核武器填充隔热材料及其它军事工程中得到了较为广泛的应用<sup>[1]</sup>。硬质聚氨酯泡沫塑料应用在武器系统中时, 其性能的变化会影响武器的可靠性。因此, 研究硬质聚氨酯泡沫塑料在室内贮存的老化机理非常必要。对硬质聚氨酯泡沫塑料的老化研究主要集中在热或热氧降解方面<sup>[2-6]</sup>。但对湿度敏感的材料而言, 用湿热老化试验模拟室内贮存更接近实际。W. F. H. Borman<sup>[7]</sup>和 R. R. Dixon<sup>[8]</sup>用湿热老化数据预测了对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的寿命。M. R. Salazar<sup>[9]</sup>用湿热老化试验模拟聚氨酯弹性体的室内贮存, 认为酯基水解是聚氨酯弹性体室内贮存过程中老化的主要原因。目前, 研究的热点是将老化机理和宏观性能研究相结合, 即通过老化机理的研究, 取得模型参数, 从而预测材料的贮存寿命。本实验研究了硬质聚氨酯泡沫塑料在室内贮存状态下和人工加速湿热老化试验中的宏观性能变化规律及其老化机理。

### 2 试验部分

#### 2.1 主要原料

蔗糖聚醚: 红宝丽集团, 羟值 460 mg KOH · g<sup>-1</sup>; 聚醚二醇: 红宝丽集团, 羟值 420 mg KOH · g<sup>-1</sup>; 催化剂: 33LV, 美国气体公司; 发泡剂: HCFC 141b, 江苏

化工研究所; 泡沫稳定剂: B-8418, 德国高斯密特公司; 多苯基多亚甲基多异氰酸酯(PAPI): 赫斯曼聚氨酯(中国)有限公司, 异氰酸根含量 30%。

#### 2.2 试样制备

配方(以质量百分数计): 蔗糖聚醚和聚醚二醇, 100; 催化剂, 3.5; 发泡剂, 8; 泡沫稳定剂, 2; PAPI, 115。

在意大利 Cannon 公司生产的 HE 60 高压喷灌机上进行发泡, 切去胚料表皮, 再加工成边长为 50 mm 的立方体样品。样品密度约为 0.47 g · cm<sup>-3</sup>。

#### 2.3 老化试验

室内贮存试验按照中国兵器工业总公司 WJ 2156-93《兵器产品自然环境试验方法 贮存试验》, 对材料进行全封闭方式贮存。室内贮存时间为 30 个月, 温度控制在 20 ~ 30 °C, 相对湿度控制在 40% ~ 50%。

人工加速湿热老化试验按照 ASTM D 2126-99 Standard Test Method for Response of Rigid Cellular Plastics to Thermal and Humid Aging 进行。试验设备为上海试验仪器厂有限公司生产的 302A 型调温调湿箱。试验条件: 固定相对湿度 90%, 温度分别为 60 °C, 50 °C, 40 °C。

#### 2.4 性能测试

按照 GB 8811-88《硬质泡沫塑料尺寸稳定性试验方法》测量尺寸稳定性。与该标准有所差别的是样品尺寸按照 GB 8813-88 加工, 用样品体积的增加率来表征尺寸稳定性。10% 定应变压缩应力( $\sigma_{10}$ )按照 GB 8813-88《硬质泡沫塑料压缩试验方法》进行, 压缩速度为 2 mm · min<sup>-1</sup>, 所用仪器为 INSTRON 8032。

#### 2.5 红外光谱试验

红外光谱试验在 NICOLET 公司生产的 MAGNA 750 型傅里叶变换红外光谱仪上进行。仪器参数: 分

收稿日期: 2005-04-22; 修回日期: 2005-10-08

基金项目: 国家自然科学基金与中国工程物理研究院联合基金资助项目(10176027)

作者简介: 刘元俊(1965-), 男, 高级工程师, 从事高分子材料性能表征工作。e-mail: liuyuanjun@126.com

分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ , 探测器为 DTGS, 分束器为 KBr, 增益为 4.0, 样品扫描次数 8 次, 本底扫描次数 8 次。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 室内贮存老化规律

硬质聚氨酯泡沫塑料室内贮存老化时间与样品性能变化的关系见图 1。从图 1 可看出, 随着贮存时间的增加, 样品体积缓慢增大, 10% 定应变压缩应力缓慢下降。

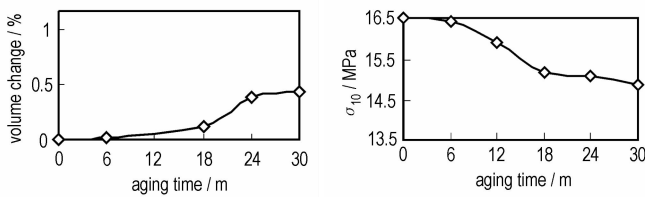


图 1 室内贮存条件下样品尺寸与  $\sigma_{10}$  随贮存时间的变化规律  
Fig. 1 Changes of sample dimension and compressive stress at 10% strain ( $\sigma_{10}$ ) with aging time at indoor storage condition

#### 3.2 人工加速湿热老化规律

在 90% RH、不同温度条件下硬质聚氨酯泡沫塑料的老化规律如图 2 所示。从图 2 可以看出, 在老化

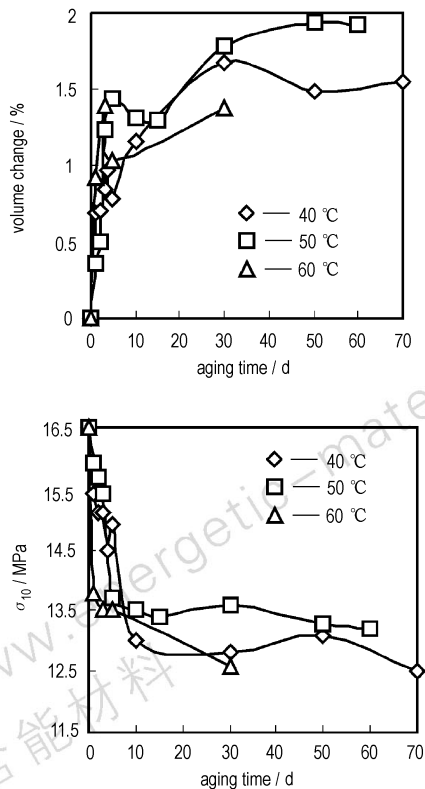


图 2 90% RH 不同温度下样品尺寸与  $\sigma_{10}$  随老化时间的变化规律  
Fig. 2 Changes of sample dimension and  $\sigma_{10}$  with aging time at 90% RH and different temperatures

的前 5 d, 样品体积迅速增加, 10% 定应变压缩应力迅速下降, 从第 5 d 开始至试验结束, 样品体积和 10% 定应变压缩应力的变化趋于缓慢。在人工加速湿热老化试验中, 样品体积和 10% 定应变压缩应力具有与室内贮存试验下类似的变化规律, 10% 定应变压缩应力在较短的时间内下降了 20%, 达到老化试验终点。这说明用人工加速湿热老化模拟室内贮存有较好的模拟性。

#### 3.3 降解过程中反应基团变化规律

聚氨酯材料中存在大量的酯基, 在水分子的作用下发生水解反应, 使分子链断裂而降解, 导致力学性能下降。聚氨酯的水解可用式 (1) 表示:



可以看出, 随着水解反应的进行, 氨基甲酸酯的浓度会逐渐降低, 可用氨基甲酸酯浓度的变化来表征硬质聚氨酯泡沫塑料的老化程度。即氨基甲酸酯浓度越低, 硬质聚氨酯泡沫塑料的老化程度越严重。

图 3 是硬质聚氨酯泡沫塑料的红外光谱图。其中,  $1517.73\text{ cm}^{-1}$  指认为氨基甲酸酯的吸收峰,  $1596.80\text{ cm}^{-1}$  指认为苯环的吸收峰。

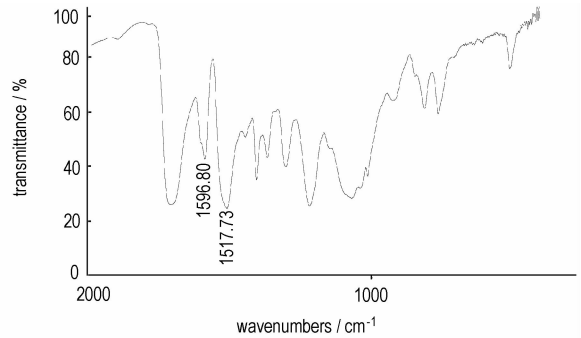


图 3 硬质聚氨酯泡沫塑料的红外光谱  
Fig. 3 IR spectrum of rigid polyurethane foam

为定量研究材料老化程度, 将氨基甲酸酯吸收峰与苯环吸收峰的峰面积之比定义为氨基甲酸酯指数 ( $I$ ):

$$I = A_{1517.73\text{ cm}^{-1}} / A_{1596.80\text{ cm}^{-1}}$$

用  $I$  表示氨基甲酸酯的相对浓度。将 50 °C、90% RH 老化条件下的氨基甲酸酯指数对老化时间作图 (见图 4), 可以看出, 在老化的前 5 d 内氨基甲酸酯指数明显下降, 在 5 ~ 60 d 之间, 氨基甲酸酯指数下降缓慢。这一规律与样品 10% 定应变压缩应力在 50 °C、90% RH 老化条件下的变化规律 (见图 2) 基本一致。

为了进一步研究氨基甲酸酯指数与 10% 定应变压缩应力的相关性, 将不同老化条件下的 10% 定应变压缩应力对氨基甲酸酯指数作图 (见图 5)。图 5 中拟合直线的相关系数  $R = 0.925$ , 说明 10% 定应变压缩应

力与氨基甲酸酯指数显著相关<sup>[10]</sup>。由此可以判断酯基水解是硬质聚氨酯泡沫塑料在人工加速湿热老化过程中压缩性能下降的主要原因,因而也是该材料在室内贮存过程中压缩性能下降的主要原因。

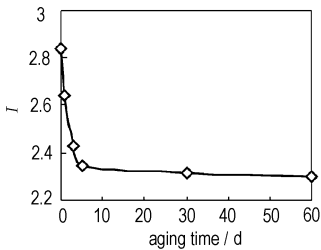


图4 氨基甲酸酯指数随老化时间的变化规律

Fig.4 Change of amino formic acid ester index(I) with aging time

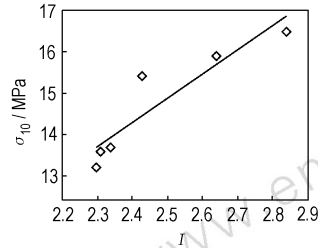


图5  $\sigma_{10}$ 与氨基甲酸酯指数的关系

Fig.5 Relation between  $\sigma_{10}$  and amino formic acid ester index(I)

## 4 结论

用人工加速湿热老化试验模拟室内贮存,模拟性好。红外光谱研究表明,随着老化试验的进行,氨基甲酸酯指数不断下降。10%定应变压缩应力与氨基甲酸酯指数之间具有显著的相关性,表明在室内贮存条件下氨基甲酸酯的水解是硬质聚氨酯泡沫塑料压缩性能下降的主要原因。

### 参考文献:

- [1] 石少卿,张湘冀,刘颖芳,等. 硬质聚氨酯泡沫塑料在军事工程中的应用[J]. 工程塑料应用,2004,32(8): 36-39.  
SHI Shao-qing, ZHANG Xiang-ji, LIU Ying-fang, et al. Application of rigid polyurethane foam on military engineering [J]. *Engineering Plastics Application*, 2004, 32(8): 36-39.

- [2] 贾展宁. 硬质聚氨酯泡沫塑料老化试验及使用寿命预估方法[J]. 火炸药学报, 1995, (2): 30-34.  
JIA Zhan-ning. Aging test and prediction method of service life for rigid polyurethane foam [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1995, (2): 30-34.
- [3] 朱福海. 硬质聚氨酯泡沫塑料老化性能评价[J]. 合成材料老化与应用, 1997(2): 5-8.  
ZHU Fu-hai. Evaluation on aging property of rigid polyurethane foam [J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 1997(2): 5-8.
- [4] 芦艾,黄锐,王建华. 水发泡聚氨酯泡沫塑料的热分解[J]. 中国塑料, 1999, 13(10): 38-42.  
LU Ai, HUANG Rui, WANG Jian-hua. Thermal decomposition of rigid polyurethane foam blown by water [J]. *China Plastics*, 1999, 13(10): 38-42.
- [5] Zhang Y, Shang S, Zhang X, et al. Influence of the composition of rosin-based rigid polyurethane foams on their thermal stability [J]. *J Appl Polym Sci*, 1996, 59: 1167-1171.
- [6] Andrew Guo, Ivan Javni, Zoran Petrovic. Rigid polyurethane foams based on soybean oil [J]. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77: 467-473.
- [7] Borman W F H. The effect of temperature and humidity on the long-term performance of poly (butylene terephthalate) compounds [J]. *Polym Eng Sci*, 1982, 22 (14): 883-887.
- [8] Robert R Dixon. A method for predicting the useful life of moisture-sensitive plastics [J]. *Polym Eng Sci*, 1993, 33, (2): 65-69.
- [9] Michael R Salazar, J Michael Lightfoot, Bobby G Russell, et al. Degradation of a poly (ester urethane) elastomer. III. Estane 5703 hydrolysis: Experiments and modelling [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41: 1136-1151.
- [10] 梁晋文,陈林才,何贡. 误差理论与数据处理[M]. 北京: 中国计量出版社, 1994.  
LIANG Jin-wen, CHEN Lin-cai, HE Gong. Error Theory and Data Processing [M]. Beijing: China Metrology Press, 1994.

## Aging Mechanism of Rigid Polyurethane Foams at Indoor Storage Conditions

LIU Yuan-jun<sup>1,2</sup>, HE Chuan-lan<sup>3</sup>, DENG Jian-guo<sup>3</sup>, YOU Yu-sheng<sup>2</sup>,  
JI Ke-jian<sup>2</sup>, ZHANG Yin-sheng<sup>2</sup>, SUN Si-xiu<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China;

2. Shandong Non-metallic Material Institute, Jinan 250031, China;

3. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The aging mechanism of rigid polyurethane foams at indoor storage conditions was investigated with indoor storage tests, accelerated hygrothermal aging tests and IR spectra. The results show that compressive stress at 10% strain and amino formic acid ester index decrease with aging time. It indicates that the hydrolysis of ester group is the main reason resulting in the decrease of compressive property of rigid polyurethane foams at indoor storage conditions.

**Key words:** polymer materials; rigid polyurethane foam; storage; aging