

辐照场中聚醚聚氨酯材料的老化研究

黄 玮,陈晓军,高小铃,许云书,陈银亮,傅依备

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所,四川 绵阳 621900)

摘要:讨论了经 γ 射线作用后聚醚聚氨酯(ETPU)泡沫塑料的辐射老化规律。采用气相色谱、差热分析和电子自旋共振技术,研究了 ETPU 材料辐照后辐解气体产物的种类和生成量以及材料的热性能和自由基强度的变化。

关键词: 辐照场;聚醚聚氨酯;老化

中图分类号:O644.2;TQ316

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2004)S0-0148-06

Study on the Degradation of Polyether-urethane Foam in the γ -radiation Field

HUANG Wei, CHEN Xiao-jun, GAO Xiao-ling,

XU Yun-shu, CHEN Yin-liang, FU Yi-bei

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics,

P. O. Box 919-214, Mianyang 621900, China)

Abstract: The radiation effect of γ -ray on polyether-urethane foam was studied. The gas products from irradiated samples were analyzed quantitatively and qualitatively by gas chromatography, the thermal property and radical intensity were determined by differential thermal gravimetric analysis and electron spin resonance.

Key words: γ -ray radiation; polyether-urethane; degradation

聚醚聚氨酯(polyether-urethane, 简称 ETPU)由硬段和软段两部分组成^[1]。其中,硬段部分为氨基甲酸酯,软段部分为聚醚。硬段部分多以结晶态存在,而软段部分多以无定形(非晶态)存在。文献[2]对聚氨酯的热氧老化作了详细报道。研究结果表明:在无氧条件下,热降解始于氨基甲酸酯基团;有氧存在时,聚醚型多元醇构成聚氨酯热降解的弱点。与此类似,硬段氨基甲酸酯的耐辐射性优于软段聚醚的耐辐

射性^[3],但热降解和辐射降解在能量类别和高低上存在很大差异,导致辐射降解与热降解的反应历程有根本性的不同。由于实验技术和研究难度等原因,国内外对聚氨酯的热氧降解研究^[4~6]较为深入和系统,而对其辐射降解的研究则稀少。在前期工作^[7]中,本研究课题组探讨了经电子束作用后 ETPU 泡沫塑料的辐射老化规律,研究了材料经辐照后的辐解气体产物种类和生成量以及材料的热性能、微观相分

收稿日期:2004-04-15;修回日期:2004-05-24

基金项目:中国工程物理研究院科学技术基金资助项目(20010547)

作者简介:黄 玮(1971-),女,四川新都人,助理研究员,博士,核辐射与材料专业

离和表观形貌的改变。本工作从实际需求出发,采用 射线对材料进行辐照,力求对 ETPU 支撑材料的辐射老化性能作进一步分析和研究。

1 实验

1.1 材料

ETPU 泡沫材料由中国工程物理研究院化工材料研究所制备,成品中不含发泡剂等助剂。原料由聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯、聚醚(牌号 303)和三乙醇胺组成。

1.2 实验方法

⁶⁰Co 源(四川科学城钴源辐照有限公司)的剂量率在 5 ~ 200 Gy/min 范围内可调,源活度为 2.22 × 10¹⁵ Bq,用重铬酸根剂量计测定不同位置处的剂量率,通过累计时间计算总剂量。

1.3 分析与测试

1.3.1 辐解气体分析 采用气相色谱仪(惠普公司 HP6890 型)测定辐解气体的组分和产量,使用负压进样系统进样。

1.3.2 材料的热稳定性分析 在氮气气氛中用 Sataram 公司产 TGA7 型热分析仪测试辐照前后 ETPU 泡沫材料在室温到 750 温度范围内的质量损失率。测试过程中的升温速率为 10 /min。

1.3.3 辐照后材料的自由基测定 利用电子自旋共振仪(瑞士 Bruker ESP 300E)测定辐照后材料的自由基信号。微波桥 X 带工作范围为 9 ~ 10 GHz,实际频率为 9.79 GHz。

2 结果与讨论

2.1 ETPU 泡沫塑料的辐解产物分析

通过与标准气体比对,在检测灵敏度范围内,使用气相色谱分析测得的辐解产物中含有 H₂、CO₂、CH₄和 C₂H₆等组分。图 1 示出 ETPU 材料在不同气氛中产生的辐解气体 H₂、CH₄、CO₂和 C₂H₆的生成量随吸收剂量的变化关系。由图 1 可见:气体产量以 CO₂最多,CH₄次之,再其次是 H₂和 C₂H₆。它们的产率均随吸收剂量的升高而增加。

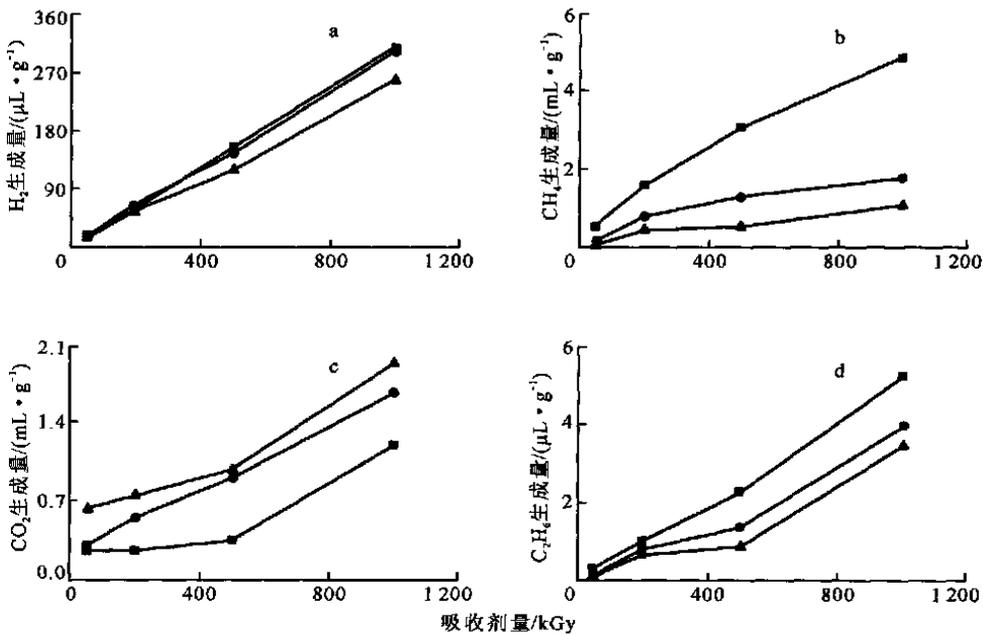


图 1 ETPU 辐照后的气体生成量与吸收剂量的关系

Fig. 1 Effect of absorbed dose on the gas yields of irradiated ETPU

剂量率为 130 Gy/min

a: H₂; b: CH₄; c: CO₂; d: C₂H₆

—氧气中; —空气中; —真空中

另外,辐解程度最严重的是在氧气(氧的初始压力为 2.67×10^4 Pa,下同)中,空气中次之,真空中最轻(表 1)。

图 2 示出 ETPU 材料在不同气氛中产生的辐解气体量随剂量率的变化关系。在氧气中,随着剂量率的升高,辐解产生的 H_2 量先降后升而出现一谷, CH_4 和 C_2H_6 的生成量则随剂量率升高明显上升,达到最大值后又呈现下降趋势, CO_2 则呈现先下降后略有上升的趋势;在真空中, H_2 和 CO_2 的生成量也呈现出与氧气中相同的变化趋势,而 CH_4 则略呈下降的变化规律, C_2H_6 则是先略有上升之后略有下降;在空气中,辐照后样品的气体产量大都呈现下降趋势。

表 1 在不同氧分压气氛中 ETPU 样品的辐解气体 CO_2 生成量随吸收剂量的变化

Table 1 Effect of absorbed dose on the gas yields of irradiated ETPU samples in the atmosphere of different oxygen pressure

氧分压/ kPa	不同吸收剂量(kGy)下 CO_2 生成量/($mL \cdot g^{-1}$)			
	50	200	500	1 000
0 ¹⁾	0.25	0.25	0.35	1.18
6.7 ²⁾	0.27	0.38	0.67	1.35
20.0 ³⁾	0.30	0.55	0.91	1.66
26.7 ²⁾	0.62	0.74	0.97	1.91

注:1) 真空气氛
2) 纯氧气气氛
3) 空气中(氧分压约为 20.0 kPa)

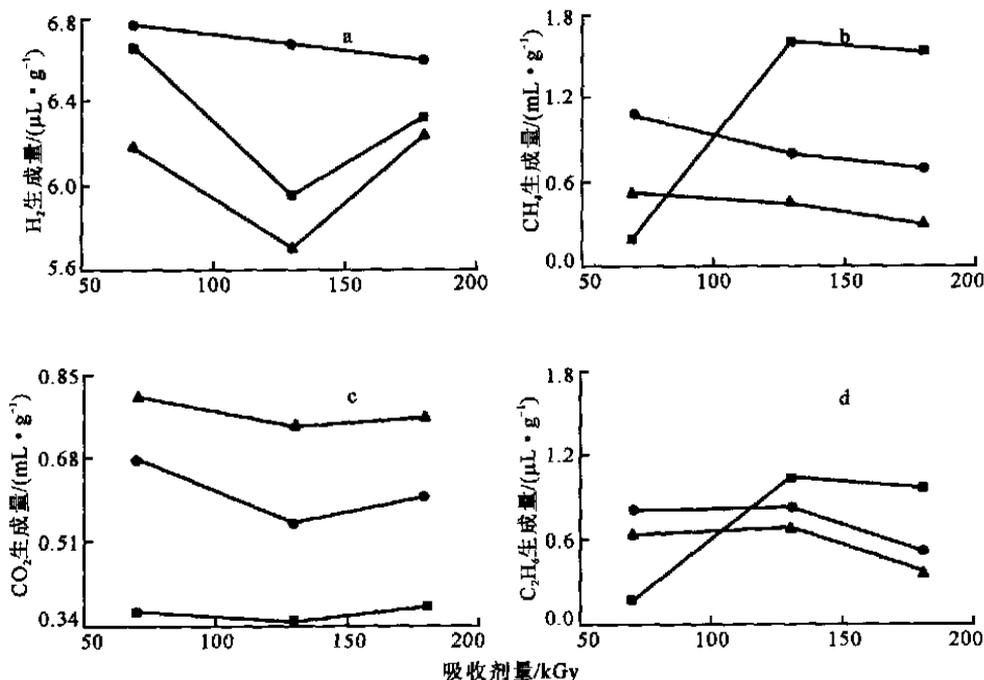


图 2 ETPU 材料的辐解气体量随剂量率的变化关系

Fig. 2 Effect of absorbed dose rate on the gas yields of irradiated ETPU samples

a: H_2 ; b: CH_4 ; c: CO_2 ; d: C_2H_6

—氧气中; - -空气中; ···真空中

2.2 ETPU 泡沫塑料辐照后中间产物自由基的分析

北京大学技术物理系和重离子物理研究所^[8]使用高传能线密度(LET)的 1~1.2 MeV Si^+ 或 F^+ 对医用嵌段 ETPU 进行离子注入,研究了材料表面的氧浓度变化,并对自由基与氧分子结合的动力学进行了讨论。本工作对

ETPU 泡沫塑料 射线辐照后的自由基采用电子自旋共振谱仪进行研究。图 3 示出 ETPU 在真空中辐照后于室温下测得的电子自旋共振谱。作为比较,将 ETPU 经紫外光照射后得到的电子自旋共振谱^[9]示于图 4。比较图 3 和 4 可见,它们的谱形不同,紫外光辐照过的样品中产生的自由基的峰形是对称的,表明只生成了

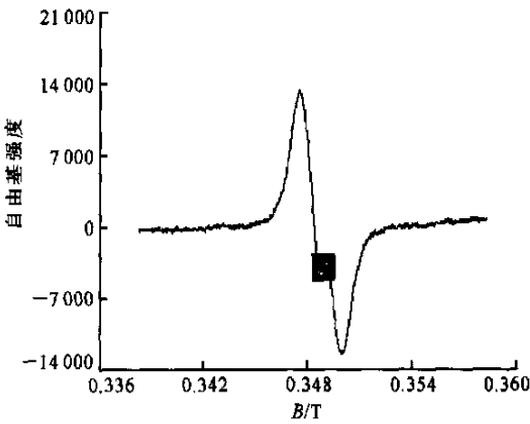


图3 真空中 γ 射线辐照后ETPU的电子自旋共振谱
Fig.3 ESR of ETPU irradiated by γ -ray in vacuum
剂量为 5×10^4 Gy,剂量率为144 Gy/min

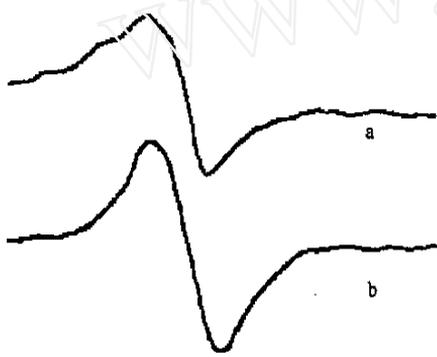


图4 紫外光照射后ETPU的ESR谱^[9]
Fig.4 ESR of ETPU irradiated by UV light^[9]
a:样品中含催化剂;b:样品中不含催化剂

一类自由基,而射线辐照过的材料中生成的自由基的峰形不对称,说明自由基不只一种。

根据红外谱图和辐解气体分析结果以及自由基寿命,可推断辐解产生了两类自由基,图3所示的谱图是二者叠加的结果(图3中的黑色区域为一类自由基,它叠加在另一类强的自由基谱线上)。受分析技术手段所限,未能就此进行进一步的精细结构分析,这尚待进行深入研究。

自旋浓度是重要也是极难精确测量的ESR波谱数据之一,常用比较法测量。经典的比较技术要求未知样品和标准样品需在完全相同的实验条件下记谱,这实际上很难做到。特别是当更换样品时,常因样品界电损耗的差别带来仪器灵敏度的很大变化。可以采用固定内标作为仪器灵敏度的变化的指示,以消除由仪

器因素带来的误差^[10],但它仅适用于固定内标与未知或标准样品不重叠的场合。鉴于自由基的强度是与自由基的总量成正比,本工作使用自由基信号强度直观表述存放不同时间后辐照样品中自由基的总量。

图5示出辐照后ETPU中自由基信号强度随放置时间的变化。从图5可以看到:自由基寿命较长,约8 d后,自由基信号强度衰减为初始强度的1/4,约20 d后,自由基信号几乎消失。究其原因,可能有以下3个方面:一是自由基本身有较稳定的结构,它处于共轭体系中最低能量状态,因此,最为稳定;二是材料为片状固体,它比粉末状材料中的自由基寿命长;三是材料为硬质泡沫材料,其刚性有利于减缓自由基的迁移,从而使自由基结合成中性的几率降低。

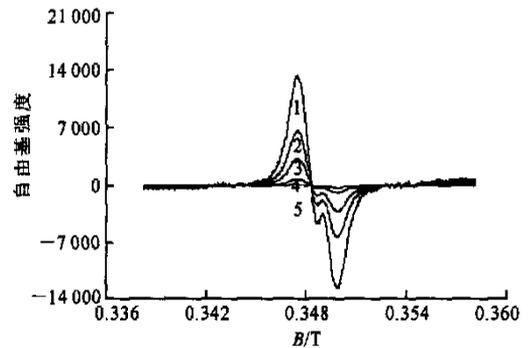


图5 辐照后ETPU自由基信号强度在室温下的衰减
Fig.5 Attenuation of radical density at room temperature for irradiated ETPU
吸收剂量为 2×10^5 Gy
1——辐照后即刻;2——辐照后4 d;3——辐照后8 d;
4——辐照后15 d;5——辐照后20 d

2.3 辐照后ETPU材料的热稳定性分析

把ETPU样品在剂量率为130 Gy/min条件下经不同剂量辐照后进行蠕变实验,再对蠕变受力后的样品进行热分析,其结果示于图6。从图6可以看出:未辐照样品的DTG曲线出现两个热解峰,原因是ETPU的软硬段在材料内部存在相分离,因此表现出热力学的不相容性^[11],DTG曲线上的左热解峰是软段部分的特征峰,右热解峰是硬段部分的特征峰。随着吸收剂量的增大,左峰向右移动;经 2×10^5 Gy辐照后的样品的右热解峰消失,表明样品的软

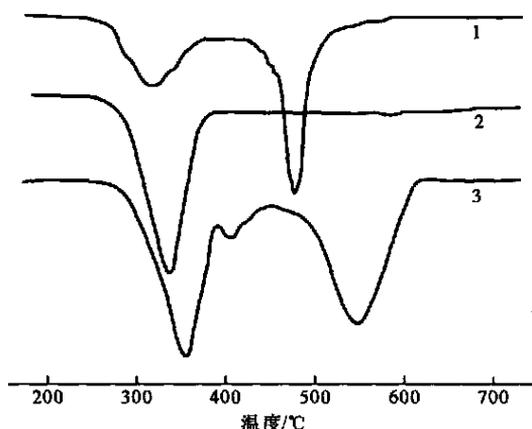


图6 经不同剂量辐照后 ETPU 样品受力后的 DTG 曲线

Fig. 6 DTG curves of irradiated samples under the action of force

1——未辐照样; 2—— 2×10^5 Gy 辐照样;
3—— 1×10^6 Gy 辐照样

段与硬段间相互作用增强,两相相容性增加,此时,材料的刚性增强、硬度升高,交联度随之增大,经更高剂量(1×10^6 Gy)辐照后的样品 DTG 曲线上出现 3 个热解峰,说明材料在辐射、力^[11]和热三者的共同作用下,发生以无规降解为主的变化,材料内相分离严重,在一定温度范围内出现多次热分解。聚氨酯中通过改变大分子内部结构而使两相相容性增加的作用是内增容作用,这里,我们则把 ETPU 受到辐射、力和热等影响而引起两相相容性增加的作用称为外增容作用。

表 2 列出了 ETPU 样品在相同剂量下经不同剂量率辐照后的样品在受力和不受力情形下的热稳定性分析结果。从表 2 可看出:在本实验条件范围内,剂量率对 2 个热解峰的峰位的影响很小;经辐照并经力作用后的样品左热解峰的峰顶温度比未经力作用的样品的高,而右峰顶温度则略呈降低趋势。原因可能是材料经低剂量辐照后,力的作用促使材料内部的两相相容性增加,从而使左峰(软段部分)位向高温移动,同时右峰(硬段部分)位向低温移动。

3 结论

1) 在 ETPU 材料的辐解气体中, CO_2 的生成量最多, CH_4 次之,再其次是 H_2 和 C_2H_6 ,且

表 2 辐照后 ETPU 样品的热解峰峰位随剂量率的变化

Table 2 Thermal peak position of samples after irradiation with various dose rate

剂量率/ (Gy·min ⁻¹)	峰位/			
	左热解峰		右热解峰	
	受力前	受力后	受力前	受力后
10	306	333	490	480
70	304	334	486	482
180	305	334	489	488

注:吸收剂量为 2×10^5 Gy

均随吸收剂量的升高产率增加。样品的辐射降解程度在不同气氛中有所不同,辐解程度最严重的是在氧气氛中,空气中次之,真空中最低。在氧气氛中的辐解程度随氧气压力的升高而增大。

2) 本工作首次应用电子自旋共振谱仪对 ETPU 材料受 射线辐照后产生的自由基种类和自由基寿命进行了研究。根据辐照后样品的辐解气体分析结果以及自由基谱图可推断辐解产生了两类自由基,自由基寿命长达 20 余天。

3) 随着吸收剂量的增大,ETPU 材料的刚性增强、硬度增大、脆性提高。材料在辐射、力和热三者的共同作用下发生了更为复杂的变化。在研究范围内,材料的热稳定性受剂量率的影响很小,但经辐射和力作用后的样品热稳定性比辐照后未经受力作用的样品为低。

参考文献:

- [1] 傅明源,孙酣经. 聚氨酯弹性体及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,1994.1~7.
- [2] 周大纲,谢鸽成. 塑料老化与防老化[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.25~27.
- [3] Hideharu S, Akitada N. Mechanism of Degradation and Crosslinking of Polyurethane When Irradiated by Gamma-rays [J]. Polym Degrad Stab, 1991, 32(2):191~208.
- [4] 罗善国,张建国,谭惠民,等. 环氧乙烷/四氢呋喃共聚酯聚氨酯的热氧降解[J]. 应用化学,1999,16(4):10~13.
- [5] 罗善国,谭惠民,张建国,等. 环氧乙烷/四氢呋喃共聚酯聚氨酯的热氧降解机理[J]. 北京理工大学学报,1995,15(6):79~88.

- [6] Abur-leid ME, Nofal EE. Effect of Catalyst Residues on the Degradation of Rigid Foam Polyurethane [J]. J Appl Polym Sci, 1986, 31(8):2 407~2 415.
- [7] 黄 玮,陈晓军,许云书,等. 聚醚聚氨酯泡沫塑料的辐射老化研究[J]. 原子能科学技术, 2003, 37(6):496~500.
- [8] Wang Rui-yu, Ha Hong-fei, Wang Yr-yang, et al. Study on Oxidation of Polymer Treated by High Let Radiation[J]. Radiat Phys Chem, 1998, 52(2): 251~256.
- [9] Sandreczki TC, He Y, Cao H, et al. Examination of Photo-induced Radicals in Polyurethane Clearcoats Using ESR Spectroscopy [J]. Polym Prep, 1998, 39(2):641~647.
- [10] Poole CP Jr. Electron Spin Resonance: a Comprehensive Treatise on Experimental Techniques[M]. New York:John Wiley & Sons Inc, 1967. 589~590.
- [11] 张士齐. 塑料、橡胶的力化学反应[M]. 青岛:青岛出版社, 1991. 53~126.

(上接第 147 页, From p. 147)

- PHREEQE—A Computer Program for Geochemical Calculation[R]. US:[n. l.], 1980.
- [2] Parkhurst DL, Plummer LN, Thorstenson DC. US Geol Surv Water Resour Invest Rept: BALANCE—A Computer Program for Calculation Mass Transfer for Geochemical Reactions in Groundwater[R]. US:[n. l.], 1982.
- [3] Plummer LN, Prestemon EC, Parkhurst DL. US Geol Surv Water Resour Invest Rept: An Interactive Code (NETPATH) for Modeling Net Geochemical Reaction Along a Flow Path [R]. US: [n. l.], 1991.
- [4] H 丘丘诺娃. 防止单项式污染的水质预测 [M]. 张先起译. 北京:地质出版社, 1985. 1~15.