

聚氨酯泡沫塑料的辐射效应研究

黄 玮 罗世凯 傅依备 卞直上 何美英

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所 绵阳 621900)

摘要 用 DTG 和万能材料试验机等分析测试手段研究了聚氨酯泡沫塑料在辐照前后的热稳定性和力学性能变化,并利用 GC 对辐解气态产物进行了定性定量分析。结果表明,聚醚型聚氨酯泡沫塑料在 $8.0 \times 10^5 \text{ Gy}$ 时综合力学性能仍然较好,但受辐射降解的作用已有相当的气态产物生成。经辐照以后,材料的热性能较为稳定。

关键词 聚醚型聚氨酯,辐射效应,辐解气态产物

中图分类号 O644.2, TQ316

自上世纪 30 年代聚氨酯问世以来,因其具有耐磨损、耐油、耐撕裂、耐化学腐蚀、与其它材质粘结性好、高弹性和吸震能力强等优异性能而被广泛地用于工业、农业、医疗、交通、国防、太空等领域^[1]。根据合成时所用原料的不同,聚氨酯材料分为聚酯型和聚醚型两大类,其中聚酯型聚氨酯材料由于有酯基而不耐大气老化和高温水解。相对而言,聚醚型聚氨酯则较好。在国防工业方面,聚氨酯材料常常用作隔音材料、垫层材料、支撑材料等^[2]。国外对乙丙橡胶、乙丁橡胶、硅橡胶等材料的辐射效应研究开展较为广泛和深入^[3-5],甚至开展了低温环境的辐射研究工作。国内对聚氨酯改性、IPN 合成以及力学性能的研究较多^[6-9]。文献[10, 11]讨论过环氧乙烷/四氢呋喃共聚醚聚氨酯的热氧降解机理。作者曾经为使聚氨酯涂层材料能在空气中快速辐射固化而合成过丙烯酸酯聚氨酯^[12]。在一些应用领域,聚氨酯材料会受到不同类型辐射的作用,研究其辐射效应和辐射损伤具有现实意义和应用价值。迄今,有关聚氨酯泡沫塑料的辐射效应研究未见文献报道。

1 材料和方法

1.1 材料

聚醚型聚氨酯,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。原料由多苯基多次甲基异氰酸酯(PAPI)、丙三醇和催化剂(三乙醇胺)等组成。

1.2 实验方法

将样品置于特制的安瓿瓶(带有气体取样支管)中,抽至真空(真空度为 1.2 Pa)后封口制得。

1.3 辐照

在四川大学原子核科学技术研究所进行电子束辐照。Van de Graff 加速器产生的电子束能量为 2 MeV ,束流为 0.25 mA 。试样置于距钛窗口 10 cm 处的传送机上,扫描宽度 40 cm ,传送机传送速度 0.8 cm/s 。调整电子能量、束流,可以得到需要的剂量率;累积剂量由小车运行时穿过窗口累计时间和剂量率确定。剂量由热释光剂量计标定,该热释光剂量计经上海大学

中国工程物理研究院重点基金(1999Z0503)资助

第一作者:黄玮,女,1971 年 8 月出生,1997 年毕业于中国工程物理研究院,核辐射与材料专业,助理研究员

收稿日期:初稿 2001-07-04, 修回 2001-09-11

射线应用研究所比对。

1.4 分析与测试

1.4.1 材料的热稳定性分析 在氮气气氛中用 Sataram 公司 TGA7 型热分析仪测试辐照前后聚氨酯泡沫塑料从室温到 750℃ 的质量损失率情况,升温速率为 10℃/min。

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

1.4.3 蠕变率的测定 使用 CSS-237 电子蠕变松弛试验机(长春试验机研究所)测定样品的应力松弛率,实验温度为 25℃,相对湿度为 55%。

1.4.4 压缩性能、弹性模量和抗拉强度的测定 按标准 GB/T7757-93 在室温下用 Instron 1196 万能材料试验机(长春试验机研究所)进行测试,连续 3 次加载卸载,取 3 次测试数据的平均值作为测试结果,加载速率为 0.5mm·min⁻¹,变形值由均衡引伸计测量,所有数据由微机自动采集。

2 结果和讨论

2.1 聚醚型聚氨酯泡沫的辐解产物

图 1 是聚氨酯辐解的气相色谱图。由于气体产物种类较多,在进行气相色谱分析时,必须使用不同的检测器。H₂ 由 TCD 检定,其他组分由 FID 检定。通过与标准气体比对,确定辐解产物有 H₂、CO₂、CH₄ 和 C₂H₆ 等组份,其中以 CO₂ 的含量为最高,其次是 H₂ 和 CH₄,由于 C₂H₆ 的含量极低(<10⁻⁴ mL/g),本文主要对前 3 种气体进行研究。

2.2 剂量和剂量率对聚醚型聚氨酯辐解产物生成量的影响

表 1 是辐解气体随剂量的变化关系。从表 1 可见,在讨论的剂量范围内,H₂ 的产量一直呈上升趋势。但 CH₄ 的产量则是在 8.0×10⁵Gy 处达到最大值,之后呈下降和平稳趋势。CO₂ 生成量随剂量的增高而增大,但当剂量达到 1.5×10⁶Gy 以后,CO₂ 的生成量趋于平稳,估计是与碳、氧相连的价键较弱部分在高剂量辐照时几乎都遭到了辐射损伤,如果要进一步破坏材料则需在更大的剂量下进行。

表 2 是聚氨酯泡沫材料中辐解气体 H₂、CH₄ 和 CO₂ 随剂量率的变化关系。从表 2 可见,H₂ 和 CO₂ 产率的变化趋势相似,都是随剂量增大而略有下降,之后在 1.2×10⁵Gy/min 处达到最大值然后又呈下降趋势。相对而言,CH₄ 的生成量受剂量率的影响最小,不过其最大值也是出现在 1.2×10⁵Gy/min。

2.3 辐照后聚醚型聚氨酯样品的热稳定性

将辐照后的聚醚型聚氨酯样品进行程序升温,得到的 DTG 组合谱图(见图 2)上都有两个吸热峰,在每张组合谱图上左侧的吸热峰较右侧的明显,表明材料是分段进行热分解的,同时说明链段的稳定性不同,估计是由软段和硬段热降解的差异造成的。从图 2 中还可以看到,右峰随剂量、剂量率的增大,其峰形变小,最后趋于平坦。两峰对应的热分解温度随剂量、剂量率

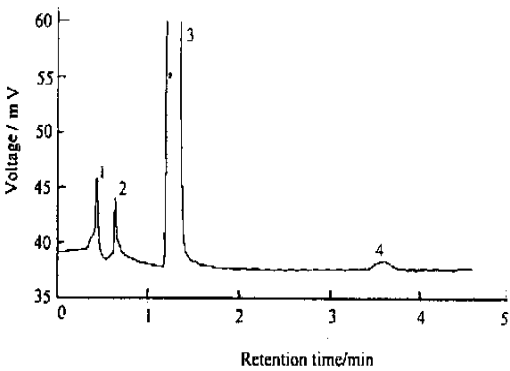


Fig.1 The gas chromatography of the sample irradiated in vacuum at teh dose of 8×10⁵Gy

Tab.1 The effect of dose on the gas yields of irradiated samples (dose rate= $1.2\times10^5\text{Gy}\cdot\text{min}^{-1}$)

Gas	Dose/ $\times10^5\text{Gy}$	Gas yield/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$
H_2	2.0	0.02
	8.0	0.11
	15.0	0.15
	25.0	0.18
CH_4	2.0	7.00×10^{-4}
	8.0	6.30×10^{-3}
	15.0	4.70×10^{-3}
	25.0	4.70×10^{-3}
CO_2	2.0	0.26
	8.0	0.66
	15.0	0.94
	25.0	0.93

Tab.2 The effect of dose rate on the gas yields of irradiated samples (dose rate= $2\times10^5\text{Gy}\cdot\text{min}^{-1}$)

Gas	Dose/ $\times10^5\text{Gy}$	Gas yield/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$
H_2	3.0	0.03
	7.5	0.02
	12.0	0.11
	16.5	0.03
CH_4	3.0	5.00×10^{-4}
	7.5	5.00×10^{-3}
	12.0	6.30×10^{-3}
	16.5	6.00×10^{-3}
CO_2	3.0	0.27
	7.5	0.23
	12.0	0.66
	16.5	0.25

的变化而有所不同,其具体差异分别列于表 3 和表 4。从表 3 可见,左峰的峰顶温度变化不大,显示出辐照前后材料具有较好的热稳定性。但右峰的变化则较明显,究其原因,可能是链段的类型和作用力的差异所致,这有待于作进一步的研究和分析。从表 4 可见,样品的左峰在较高剂量率时($>7.5\times10^4\text{Gy}/\text{min}$)其峰顶温度变化甚微,但在低剂量率时受到的影响较大;右峰的峰顶温度受剂量率的影响波动较大。

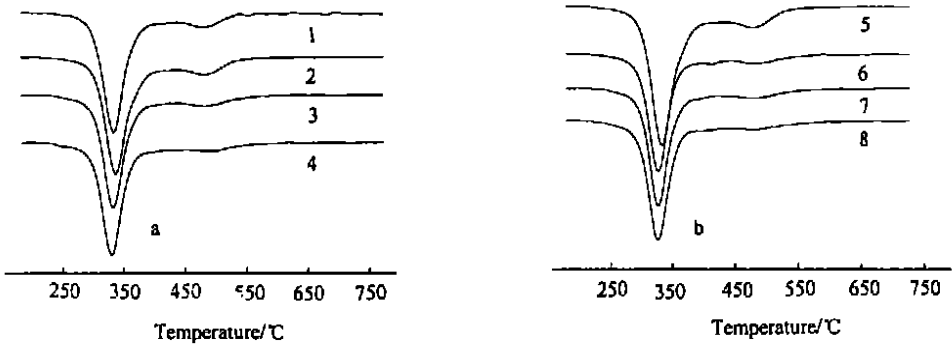


Fig.2 DTG curves of irradiated samples

a. The change with the dose (dose rate= $1.2\times10^5\text{Gy}/\text{min}$),

b. The change with the dose rate (dose= $2\times10^5\text{Gy}$),

1. $2\times10^5\text{Gy}$, 2. $8\times10^5\text{Gy}$, 3. $1.5\times10^6\text{Gy}$, 4. $2.5\times10^6\text{Gy}$,

5. $3\times10^4\text{Gy}/\text{min}$, 6. $7.5\times10^4\text{Gy}/\text{min}$, 7. $1.2\times10^5\text{Gy}/\text{min}$, 8. $1.65\times10^5\text{Gy}/\text{min}$

Tab.3 Two peaks temperature/ $^{\circ}\text{C}$ of samples after irradiation with the dose/ $\times10^5\text{Gy}$
(dose rate= $1.2\times10^5\text{Gy}\cdot\text{min}^{-1}$)

Dose peak	0	20	80	150	250
Left peak	331.3	332.4	334.4	330.3	328.3
Right peak	483.0	471.0	479.0	480.0	488.0

Tab.4 Two peaks temperature/℃ of samples after irradiation with the dose rate/ $\times 10^3 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$
(dose= $2 \times 10^5 \text{ Gy}$)

Dose rate peak	30	75	120	165
Left peak	334.4	328.3	328.3	327.3
Right peak	479.0	474.0	483.0	466.0

2.4 辐照后聚醚型聚氨酯样品的力学性能分析

2.4.1 弹性模量 材料在空气中的弹性模量随剂量和剂量率的变化关系见图 3。从图 3 可以看到:材料的弹性模量随剂量的增大而增大,但剂量达到 $1.5 \times 10^6 \text{ Gy}$ 以后其值增加甚微;而弹性模量随剂量率的增大则一直呈增加趋势。

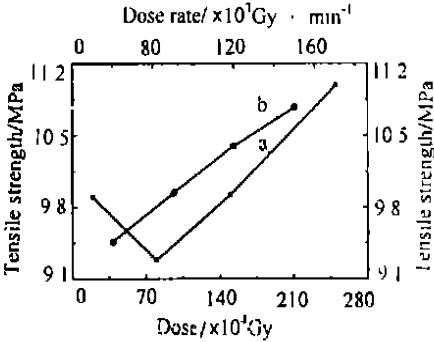
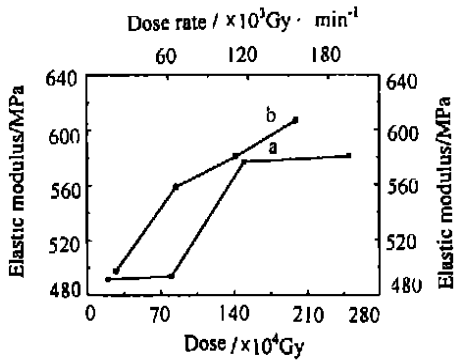
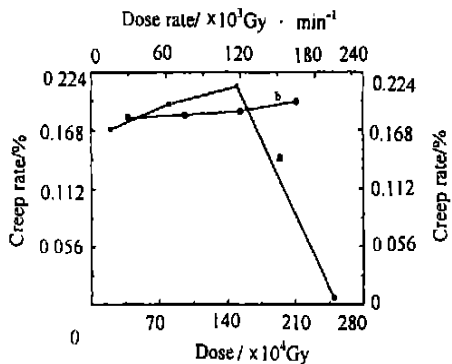


Fig.3 The change of elastic modulus of irradiated samples
a. The effect of does, b. The effect of dose rate

Fig.4 The Change of tensile strength of irradiated samples
a. The effect of does, b. The effect of dose rate



2.4.2 抗拉强度 材料的抗拉强度随剂量和剂量率的变化关系见图 4。图 4 表明:材料的抗拉强度随剂量的增加而有所下降。在 $8.0 \times 10^5 \text{ Gy}$ 时达到最低值,当进一步提高剂量时,抗拉强度又有所增大。而抗拉强度随剂量率的变化则呈上升趋势,接近于线性变化。

2.4.3 蠕变性能 图 5 是材料的蠕变百分率随剂量和剂量率的变化曲线。由图 5 可见,随着剂量的增大,蠕变百分率先是增大而后降低,约在 $1.5 \times 10^6 \text{ Gy}$ 时达到最大值。材料的蠕变百分率随剂量率的变化趋势则相反,呈现出先降后升的趋势。

Fig.5 The creep rate of irradiated sample
a. The effect of does, b. The effect of dose rate

3 结论

从综合力学性能来看,聚醚型聚氨酯泡沫塑料经受 $8.0 \times 10^5 \text{ Gy}$ 辐照后仍然较好;但不容忽视的是,此时已有相当的气态产物出现,表明材料受到了辐射损伤。在高达 $2.5 \times 10^6 \text{ Gy}$ 的

剂量辐照以后,材料的力学性能下降很明显,但辐照以后,材料的热性能较为稳定。

参 考 文 献

- 1 傅明源,孙酣经主编. 聚氨酯弹性体及其应用. 北京:化学工业出版社,1994,1—7
FU M Y, SUN H J. Polyurethane Ester and Its Application. Beijing:Chemistry Industry Press, 1994, 1—7
- 2 雷燕,吴峰,陆丹等编. 实用化工材料手册, 广东科技出版社,1994,74—77
LEI Y, WU F, LU D *et al.* Handbook of Practical Materials of Chemistry and Engineering (in Chinese), Guangzhou: Guangdong Press of Science and Technology, 1994, 74—77
- 3 Sohma J, Shiotani M, Murakami S. Radiat Phys Chem, 1983, **21**(5):413—418
- 4 Arakawa K, Seguchi T, Watanabe *et al.* J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1982, **20**, 2681—2692
- 5 Hanisch F, Maier P, Okada S *et al.*, Radiat Phys Chem, 1987, **30**(1):1—9
- 6 景遐斌,王英,王颖等. 高分子科学与工程,1989, **5**(2):81—84
JING X B, WANG Y, WANG Y. Polym Mat Sci Engin, 1989, **5**(2):81—84
- 7 卢子兴,田常津,韩铭宝等. 高分子材料科学与工程,1995, **11**(6): 76—81
LU Z X, TIANG C G, HAN M B *et al.* Polym Mat Sci Engin, 1995, **11**(6): 76—81
- 8 郝松林,孙卫明,屈明等. 高分子材料科学与工程,1997, **13**(6):77—81
HAO S L, SUN W M, QU M *et al.* Polym Mat Sci Engin, 1997, **13**(6):77—81
- 9 钟发春,傅依备,李波. 材料导报, 2001, **16**(6):63—64, 67
ZHONG F C, FU Y B, LI B *et al.* Mat Guide, 2001, **16**(6):63—64, 67
- 10 罗善国,张建国,谭惠民等.应用化学, 1999, **16**(4):10—13
LUO S G, ZHANG J G, TAN H M *et al.* Appl Chem, 1999, **16**(4):10—13
- 11 罗善国,谭惠民,张建国等. 北京理工大学学报, 1995, **15**(6), 79—82
LUO S G, TAN H M, ZHANG J G *et al.* J Beijing Univ Sci Engin, 1995, **15**(6), 79—82
- 12 Huang W, Xiao B, Jiang B *et al.*, Radiat Phys Chem, 1998, **52**(1—6):255—269

THE STUDY OF RADIATION EFFECT ON POLYURETHANE FOAM

HUANG Wei LUO Shikai FU Yibei BIAN Zhishang HE Meiyang

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, Mianyang 621900)

ABSTRACT In this paper, the thermal stability and mechanical properties of irradiated polyurethane foam have been studied by DTG and universal testing machine. And the gas products from irradiated samples were analyzed quantitatively and qualitatively by GC. The results show that the multiple mechanical properties are still good. But due to the action of radiation degradation, many gas products are released. The thermal property of material is stable after irradiation.

KEYWORDS Polyether polyurethane, Radiation effect, Gas products from radiation degradation

CLC O644.2, TQ316