

聚氨酯弹性体在不同环境条件下的老化性能

路鹏程 祖浩轩 安俊龙 苏景新

Aging properties of polyurethane elastomers under different environmental conditions

LU Pengcheng, ZU Haoxuan, AN Junlong, SU Jingxin

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240903.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高温作用对应变硬化水泥基复合材料吸水性能及微结构演化特征的影响

Effect of high temperature environment on water absorption and microstructure evolution of strain hardening cementitious composites

复合材料学报. 2022, 39(10): 4778–4787 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220104.002>

BFRP筋钢-混组合梁高温后力学性能试验

Mechanical properties experiment of steel-concrete composite beams reinforced with BFRP bars after high temperature

复合材料学报. 2023, 40(5): 2938–2950 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220804.004>

竹纤维的表面包覆及其对浇注型聚氨酯弹性体力学性能的影响

Surface coating of bamboo fibres and its effects on the mechanical properties of casting polyurethane elastomer

复合材料学报. 2021, 38(8): 2715–2723 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201113.001>

气相二氧化硅的异氰酸酯改性及其对浇注型聚氨酯弹性体力学性能的影响

Isocyanate modified fumed silica and its effects on the mechanical properties of casting polyurethane elastomer

复合材料学报. 2023, 40(2): 852–859 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220303.002>

连续长玻璃纤维/聚氨酯复合材料的制备与力学性能

Preparation and mechanical properties of continuous long glass fiber/polyurethane composites

复合材料学报. 2019, 36(3): 617–623 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180726.005>

有机蒙脱土/聚氨酯弹性体复合材料的微观形貌及力学性能

Micro-morphology and mechanical properties of organic montmorillonite/polyurethane elastomer composite

复合材料学报. 2019, 36(9): 2086–2092 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181122.004>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

聚氨酯弹性体在不同环境条件下的老化性能



分享本文

路鹏程*, 祖浩轩, 安俊龙, 苏景新

(中国民航大学 航空工程学院, 天津民用航空器适航与维修重点实验室, 天津 300300)

摘要: 聚氨酯 (Polyurethane, PU) 具有出色的力学性能、耐热性、优良的抗冲击和抗疲劳特性, 在航空航天、汽车等领域都有着广泛的应用, 但是 PU 在实际应用中容易受到紫外光照、水分和化学介质的影响, 导致物理和化学性能下降。为研究不同环境对 PU 的老化作用及其对力学性能的影响, 以聚四氢呋喃醚二醇 (PTMEG)-2,4-甲苯二异氰酸酯 (TDI)-2,4-二氨基-3,5-二甲硫基甲苯 (DMTDA) 为研究对象, 通过测试 PU 不同环境条件下 (高温—70℃ 和 100℃、水浸、湿热—99℃ 等离子水、油浸—航空煤油、紫外) 老化前后的性能变化, 并采用 FTIR 来分析老化前后 PU 的化学结构变化。结果表明: PU 在室温下浸泡 168 h 后的饱和吸湿率为 1.8%。与未处理 PU 对比, PU 在 70℃ 和 100℃ 下的环境中拉伸强度和硬度下降, 撕裂强度增加; PU 经过水浸处理后的拉伸强度和撕裂强度分别下降了 6% 和 3%, 硬度下降了 HD 4.2; 但是 PU 在湿热老化后拉伸强度和撕裂强度分别降低 38.5% 和 32.9%, 硬度降低 HD 22.7; 经过航空煤油浸泡后 PU 的拉伸强度和撕裂强度分别降低了 13% 和 3%, 硬度降低 HD 3.4; PU 经过紫外老化的拉伸强度和撕裂强度分别下降了 38.6% 和 7%, 硬度增加 HD 4.57。FTIR 结果表明, 高温环境会使 PU 的醚键发生热氧老化; 湿热环境使 PU 的氨基甲酸酯和脲基水解; 紫外环境引发 PU 产生 Photo-Fries 重排反应。这些变化表明, PU 易受紫外辐射和氧化影响。

关键词: 聚氨酯; 力学性能; 高温; 紫外; 湿热; 吸湿率

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2025)05-2557-10

Aging properties of polyurethane elastomers under different environmental conditions

LU Pengcheng*, ZU Haoxuan, AN Junlong, SU Jingxin

(Tianjin Key Laboratory of Civil Aircraft Airworthiness and Maintenance, College of Aeronautical Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

Abstract: Polyurethane (PU) boasts outstanding mechanical characteristics, such as robust heat resistance, exceptional impact resilience, and superior fatigue endurance, making it an extensively utilized material in the aerospace and automotive industries, among others. Despite these attributes, PU's practical performance can be compromised by exposure to ultraviolet radiation, moisture, and various chemical agents, which can lead to a deterioration of its physical and chemical properties. In order to investigate the aging effects of various environments on polyurethane (PU) and their impact on mechanical properties, polytetrahydrofuran ether diol (PTMEG)-2,4-toluene diisocyanate (TDI)-2,4-diamino-3,5-dimethylthiophenyl toluene (DMTDA) is selected as the research subject. The study involves measuring the moisture absorption of PU and assessing the changes in its mechanical properties before and after aging under different environmental conditions, such as high temperature (70℃ and 100℃), water immersion, humidity (99℃ ionized water), oil immersion (aviation kerosene), and UV. Furthermore, FTIR analysis is employed to analyze the chemical structural changes of PU before and after aging. This research aims to understand the aging effects of different environments on polyurethane (PU) and their influence on mechanical

收稿日期: 2024-05-27; 修回日期: 2024-08-04; 录用日期: 2024-08-17; 网络首发时间: 2024-09-03 10:52:03

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240903.001>

基金项目: 天津市教委科研计划 (2021KJ051); 国家重点研发计划 (2023YFB4302400)

Tianjin Education Commission Research Program Project (2021KJ051); National Key Research and Development Program of China (2023YFB4302400)

通信作者: 路鹏程, 硕士, 高级实验师, 研究方向为复合材料 E-mail: pclu@cauc.edu.cn

引用格式: 路鹏程, 祖浩轩, 安俊龙, 等. 聚氨酯弹性体在不同环境条件下的老化性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(5): 2557-2566.

LU Pengcheng, ZU Haoxuan, AN Junlong, et al. Aging properties of polyurethane elastomers under different environmental conditions[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(5): 2557-2566(in Chinese).

properties. The results show that the saturation moisture absorption rate of PU after being soaked at room temperature for 168 h is 1.8%. Compared to the initial PU, the tensile strength and hardness of PU decrease in environments at 70°C and 100°C, but the tear strength increases. After water immersion treatment, the tensile strength and tear strength of PU decrease by 6% and 3%, respectively, and the hardness decreases by HD 4.2. However, after humid heat aging, the tensile strength and tear strength of PU decrease by 38.5% and 32.9%, respectively, and the hardness decreases by HD 22.7. After immersion in aviation kerosene, the tensile strength and tear strength of PU decrease by 13% and 3%, respectively, and the hardness decreases by HD 3.4. After UV aging, the tensile strength and tear strength of PU decrease by 38.6% and 7%, respectively, and the hardness increases by HD 4.57. FTIR results indicate that high-temperature environments cause thermal oxidation aging of the ether bonds in PU. Humid heat environments cause hydrolysis of the urethane and urea groups in PU. UV environments induce Photo-Fries rearrangement reactions in PU. These changes suggest that PU is susceptible to UV radiation and oxidation.

Keywords: polyurethane; mechanical properties; high temperature; ultraviolet; hygrothermal; water absorption rate

聚氨酯 (Polyurethane, PU) 是一类具有独特物理和化学性能的高分子材料, 能通过调整多元醇和异氰酸酯的类型实现对 PU 的分子结构设计性和性能调节, 使其兼具出色的力学性能、耐热性、优良的抗冲击和抗疲劳特性, 在航空航天、汽车等领域都有着广泛的应用^[1-2]。但是 PU 的使用温度范围是 -40~120°C, 当温度超过 100°C 时容易发生软化和变形, 同时容易受到紫外光照、水分和化学介质的影响, 导致物理和化学性能下降从而影响实际应用^[3]。

目前, 国内外学者已经开展了大量不同环境下 PU 老化性能的研究。Tcharkhtchi 等^[4]将 PU 暴露在 85°C 和 120°C 的 N₂ 下, 分析热老化对弹性模量、应力和断裂应变等性能的影响, 进行拉伸性能测试和疲劳载荷测试, 实验结果表明, 最初聚氨酯在 85°C 和 120°C 的老化初始阶段由于未完全交联而发生固化使杨氏模量和最大应力增加; 在老化时间中期, 聚氨酯的杨氏模量和最大应力达到初始值并保持一段时间; 最后在老化时间后期, 其杨氏模量和最大应力再次降低。Che 等^[5]对聚脲涂层暴露在湿热环境 150 天后的老化行为及其机制进行了深入研究与分析。研究结果表明, 在老化过程中, 聚脲涂层中的 N—H、C=O 和 C—O—C 键断裂。同时, 氢键和尿素羰基的含量呈现下降趋势。此外, 涂层中软段与硬段的相对含量发生了显著变化, 导致相分离程度增加。Tao 等^[6]对 PU 的热氧反应机制进行了综述, 热氧反应是一个自催化的自由基链式反应, 其能量来源包括热量、机械应力和辐射等外部因素。这些因素能导致 PU 主链或侧链上的共价键断裂, 生成不稳定的自由基。这些自由基与氧气反应, 形

成过氧自由基, 引起交联和新活性自由基的产生, 进而引发链式反应。这种氧化过程会导致额外交联的形成, 使 PU 变硬。当温度适度升高时, 可能发生交联重排和额外交联的形成; 而在更高温度下, 交联的断裂可能会超过其形成, 导致弹性体变软。Xie 等^[7]综述了羰基化合物在紫外线照射下降解机制, 主要包括 Norrish 反应和 Photo-Fries 反应。Norrish 反应涉及酮和醛的光化学转化, 其中 Norrish I 型反应主要涉及光诱导的碳-碳键断裂^[8]; 而 Norrish II 型反应则是激发的酮或醛的 α -氢的光诱导分子内提取, 生成 1,4-双自由基^[9]。Photo-Fries 反应描述了芳香酮或酯类分子吸收光子后, 进入激发态并重排为异构酰基酚或其他酰基羟基芳烃^[10]。一些学者^[6,11-12]采用了多种方法来预测弹性体材料的寿命, 包括 Arrhenius 方程、William-Landel-Ferry (WLF) 方程、时间-温度叠加原理、Kissinger 及 Ozawa/Flynn/Wall 方法。

综上可知, 目前关于 PU 老化研究多是单环境下的老化特性研究, 但是对 PU 在不同环境下的老化性能对比及其综合影响的研究仍不足。因此本文采用聚四氢呋喃醚二醇 (PTMEG)-2,4-甲苯二异氰酸酯 (TDI)-2,4-二氨基-3,5-二甲硫基甲苯 (DMTDA) 弹性体为研究对象, 此 PU 具有轻质高强、良好的耐水和耐油等性能, 可应用在飞机的风扇叶片减震器、悬挂系统、密封件、电缆护套上。为了评价这种 PU 在不同环境下老化的影响, 并确保其在实际使用中的性能稳定性和可靠性。通过高温环境、水浸环境、湿热环境、油浸环境、紫外环境来模拟 PU 在应用环境的老化过程, 测试老化作用对 PU 性能的影响, 并通过 FTIR 来分析老化前后 PU 的化学结构变化。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

TDI 低游离预聚体采用吉林中科优锐科技有限公司提供的 URECORET2090 (PTMEG-TDI), NCO 的含量 9.2%; 固化剂为雅瑞化工提供的 DMTDA 芳香族二胺, 分子量为 214 g/mol; 色料由广东伊士昂色彩科技有限公司提供的 EC-9628。

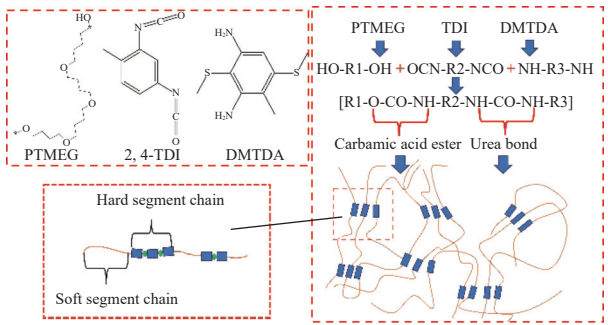
1.2 试样制备

将 TDI 低游离预聚体和固化剂分别置于浇注机 (飞龙聚氨酯设备工程有限公司, 20FS-HG) 中的 A、B 罐中, 并将 A 罐保温至 66℃, B 罐保温至 40℃。对 A 罐脱泡 1 h。调整浇注时 PU 的配比, 取扩链系数为 0.95, PU 中固化剂的含量 W_B 由下式确定:

$$W_B = \frac{W_A M_{NCO} \times 107}{42} \times 0.95 \tag{1}$$

式中: W_A 表示预聚体的质量 (kg); M_{NCO} 表示 NCO 含量。

最终确定预聚体、固化剂和色料的配比为 100 : 22.26 : 2。首先, 清理模具, 并在模具中均匀喷涂脱模剂, 然后将模具放入上海精宏试验设备有限公司生产的 DZF-6020 烘箱中加热至 110℃。使用温州飞龙聚氨酯设备工程有限公司制备的 20FS-HG 浇注机将预聚体、固化剂和色料以 5 000 r/min 的速度进行搅拌混合。将混合物浇注至模具中。最后, 在 100℃ 烘箱中硫化 16 h。从而制得聚四氢呋喃醚二醇 (PTMEG)-2, 4-甲苯二异氰酸酯 (TDI)-2, 4-二氨基-3, 5-二甲硫基甲苯 (DMTDA) 弹性体。其中 PU 主要原材料的结构式、化学反应和微观结构如图 1 所示。



PTMEG—Polytetrahydrofuran ether diol; TDI—2, 4-toluene diisocyanate; DMTDA—2, 4-diamino-3, 5-dimethylthiophenyl toluene
图 1 聚氨酯 (PU) 的主要原材料的结构式、化学反应式和微观结构
Fig. 1 Structural formula, chemical reaction and microstructure of polyurethane (PU) main raw materials

使用东莞市易高检测仪器有限公司的模切机 (YG-818-B) 和裁刀将 PU 板裁取哑铃型和直角撕裂试样。试样尺寸如图 2 所示。

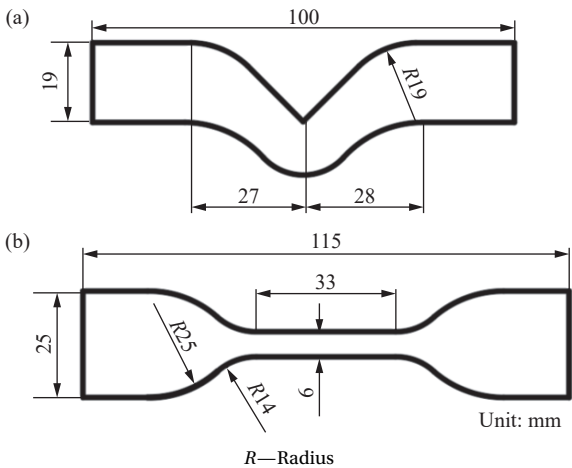


图 2 (a) 撕裂试样尺寸图; (b) 拉伸试样尺寸图
Fig. 2 (a) Tear specimen size diagram;
(b) Tensile specimen size diagram

1.3 测试与表征

1.3.1 湿热试验

参考标准 ASTM D570—98^[13] 对 PU 的吸湿性能进行测试。将 PU 试样浸泡在含有去离子水电热恒温水浴锅中, 温度设定为 25℃ 和 99℃, 持续时间为 7 d。每隔 8 h 将试样从水槽中取出, 用吸水纸擦干表面水分后用精度为 0.1 mg 的电子天平称重并记录。每组重复 3 个试样, 取平均值。并对湿热老化后的 PU 试样进行力学性能和硬度测试。材料在 t 时刻的吸湿率 M_t 由下式确定:

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中: W_t 是试样在 t 时刻的质量 (mm); W_0 是试样的初始质量 (mm)。

1.3.2 紫外辐射试验

根据 ISO 4892-3: 2016^[14], 将 PU 试样放置在北京中科环试仪器有限公司生产的 ZN-P 紫外老化试验箱中, 在 UVA-340 荧光灯下进行老化。辐照度功率设定为 (0.81 ± 0.02) W/(m²·nm), 环境温度设定为 60℃, 每隔 6 h 对 PU 喷淋 5 min; 持续时间为 7 d。对紫外老化后的 PU 试样进行力学性能和硬度测试。

1.3.3 耐油老化试验

根据 ASTM D5964—2016^[15] 将 PU 试样放入含有航空煤油的培养皿中, 在室温 25℃ 下放置 72 h, 对航空煤油浸泡后的 PU 试样进行力学性能和硬

度测试。

1.3.4 力学性能测试

采用英斯特朗 (上海) 试验设备贸易有限公司的 Instron-5982 型电子万能材料试验机对经过不同环境条件下 (高温—70℃ 和 100℃、水浸、湿热—99℃ 等离子水、油浸—航空煤油、紫外) 老化处理后的 PU 试样进行力学性能测试。按照 ASTM D412—16^[16] 标准测定断裂伸长率和拉伸强度, 拉伸强度 σ 由下式确定:

$$\sigma = \frac{F}{A} \tag{3}$$

式中: F 表示在拉伸方向的力 (N); A 表示试样的横截面积 (mm²)。

撕裂强度参考 ASTM D624—00^[17] 标准测定, 撕裂强度 T 由下式确定:

$$T = \frac{F_{\max}}{W} \tag{4}$$

式中: F_{\max} 表示在撕裂时最大的力 (N); W 表示试样的宽度。

PU 的硬度参照 GB/T 2411—2008^[18] 《塑料和硬橡胶 使用硬度计测定压痕硬度 (邵氏硬度)》标准用广州兰泰仪器有限公司生产的 HT-6510D 型邵氏硬度计进行测试室温、70℃ 和 100℃ 下的硬度。

1.3.5 红外光谱测试

使用德国 Bruker 公司的 VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 采用溴化钾压片法, 对不同环境老化前后的 PU 进行红外光谱检测。根据 FTIR 分析吸收峰的位置和强度等信息, 判断老化前后 PU 是否发生了化学反应。

2 结果与讨论

2.1 PU 的吸湿特性

PU 吸湿率随时间变化如图 3 所示。可以看出, 室温 25℃ 下聚氨酯弹性体的吸湿率初始正比于吸水时间的平方根, 在老化后期吸湿率达到饱和状态曲线趋于平稳; 而在 99℃ 的等离子水环境中的 PU 的吸湿率曲线呈现先上升后下降的趋势。根据水分子在 PU 中的扩散行为, 采用 Fick 吸水模型描述^[19]。

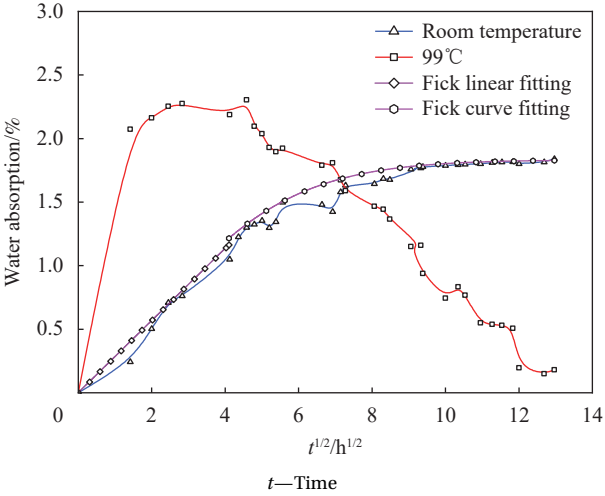


图 3 聚氨酯 (PU) 吸湿曲线及 Fickian 拟合结果对比
Fig. 3 Comparison of water absorption curves and Fickian fitting results of polyurethane (PU) elastomers

室温 25℃ 下吸水曲线线性部分的斜率 K :

$$K = \frac{M_{t1} - M_{t2}}{\sqrt{t_1} - \sqrt{t_2}} \tag{5}$$

式中, M_{t1} 、 M_{t2} 分别为 t_1 、 t_2 时刻试样的吸湿率。

由上式计算的斜率 K 可得到水分子在材料中的扩散系数 D :

$$D = \pi \left(\frac{hK}{4M_m} \right)^2 \tag{6}$$

其中: h 为材料的厚度 (mm); M_m 为材料的饱和吸湿率 (%)。

表 1 为室温 25℃ 下聚氨酯的吸湿性能参数。

当 $M_t/M_m \leq 0.6$ 时, 吸水曲线的初始部分可由下式描述:

$$\frac{M_t}{M_m} = \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \tag{7}$$

其中, M_t 为材料在 t 时刻的吸湿率。

当 $M_t/M_m \geq 0.6$ 时, 吸水曲线的初始部分可由下式描述:

$$\frac{M_t}{M_m} = 1 - \exp \left[-7.3 \left(\frac{Dt}{h^2} \right)^{0.75} \right] \tag{8}$$

图 3 展示了室温 25℃ 下聚氨酯吸水曲线的 Fick 拟合曲线。实验表明, 室温 25℃ 下浸泡 168 h

表 1 聚氨酯弹性体吸水性能参数
Table 1 Water absorption performance parameters of polyurethane elastomers

Sample	Testing environment	K	h/mm	$M_m/\%$	D
PU	Room temperature, 168 h	0.286	2	1.832	0.01884

Notes: K —Slope of the linear part of the water absorption curve of PU at room temperature; h —Thickness of sample; M_m —Saturation moisture absorption rate of PU; D —Diffusion coefficient of PU.

的 PU 饱和吸湿率为 1.8%。从图中可以看出，Fick 模型对于室温 25℃ 下的数据拟合度较高，这表明在室温 25℃ 下 PU 的吸湿过程中扩散特性不随浓度梯度显著变化。但是在湿热环境 99℃ 下，温度会导致聚合物膨胀，增加孔隙率和体积，因此在线性阶段 99℃ 下的吸湿率明显大于室温下的最大吸湿率^[20]。且随着试样长期浸泡在 99℃ 的等离子水环境中，聚氨酯的分子链发生断裂和降解，导致吸湿率开始下降^[3]。

2.2 不同环境下 PU 的拉伸性能

PU 在不同环境条件下 (高温—70℃ 和 100℃、水浸、湿热—99℃ 等离子水、油浸—航空煤油、紫外) 处理后的拉伸性能如图 4 所示。从图中可以看出，PU 的拉伸强度在不同环境老化后均表现出不同程度的降低，而 PU 的断裂伸长率仅在紫外老化处理后的试样中观察到下降。在老化前 PU 的拉伸强度为 56.9 MPa，断裂伸长率为 309%。

在 70℃ 环境下，PU 的拉伸强度降至 48.7 MPa，而断裂伸长率增加至 370%；随着温度继续增加至 100℃，PU 的拉伸强度降至 37.7 MPa，断裂伸长率增加至 412%。这是由于高温增加了聚合物分子链的迁移率，使氢键断裂，从而导致拉伸强度降低和断裂伸长率增加^[21]。

经过紫外线光照氧化后，PU 的拉伸强度和断裂伸长率分别是 34.9 MPa 和 57%，其中紫外线会引起 PU 产生光氧化和热氧老化，导致 TDI 端基的芳香族异氰酸酯组分发生断裂，从而降低拉伸强度和断裂伸长率，并引起黄变^[22]。

PU 试样浸泡在航空煤油后的拉伸强度和断裂伸长率分别是 49.4 MPa 和 312%；与室温状态相比，力学性能略有下降，由于航空煤油的烷烃和环烷烃成分会渗入聚合物材料中，减弱聚合物分子间的相互作用^[23-24]，但尽管如此，聚醚型聚氨酯弹性体在耐油性方面仍表现出优越的力学性能。

经过等离子水浸泡后试样的拉伸强度和断裂伸长率分别是 53 MPa 和 315%，水分子会首先与游离的氨基和羰基发生相互作用，然后与 PU 链段中的氢键和羰基互相作用，并增强了分子间的流动性，使聚氨酯的结构网络重排^[25]。PU 经过等离子水浸泡后的拉伸强度和断裂伸长率与常温下的力学相差不大，这一特性表明该材料具有出色的耐水性。湿热处理后 PU 的拉伸强度和断裂伸长率分别是 35 MPa 和 324%。PU 的吸湿率逐渐降低，

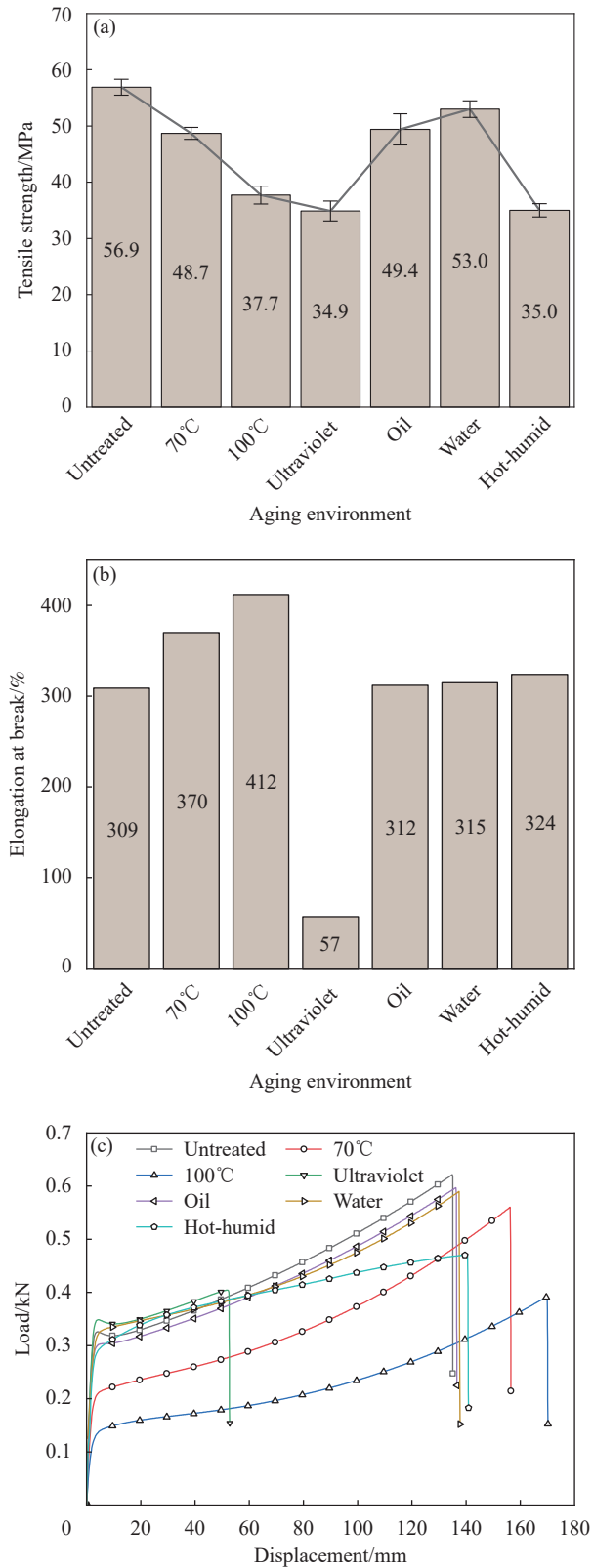


图 4 PU 经不同环境处理后的拉伸性能：(a) 拉伸强度；(b) 断裂伸长率；(c) 拉伸载荷-位移曲线

Fig. 4 Tensile properties of polyurethane elastomers after different environmental treatment: (a) Tensile strength; (b) Elongation at break; (c) Tensile load-displacement curves

表明在湿热环境下经历了显著的热降解过程^[26-27]。

2.3 不同环境下 PU 的撕裂性能

PU 在不同环境条件下 (高温—70℃ 和 100℃、水浸、湿热—99℃ 等离子水、油浸—航空煤油、紫外) 处理后的撕裂性能如图 5 所示。室温下 PU 能承受的最大撕裂强度 197.1 N/mm，PU 在高温环境下撕裂强度略有增加，而在其他环境中撕裂强度均呈轻微下降趋势，特别在湿热环境下撕裂强度减少的幅度最为显著。

初步的温度升高使 PU 交联网络的柔性增加，从而更好地耗散能量，提高撕裂强度，使 PU 在 70℃ 时最大撕裂强度增加至 224.9 N/mm；进一步升高温度至 100℃ 使交联网络的结合力减弱而降低最大载荷至 196.7 N/mm。也可能是后固化使 PU 的内应力被释放导致撕裂强度提高^[28]。

经过紫外线照射下 PU 的撕裂强度减少至

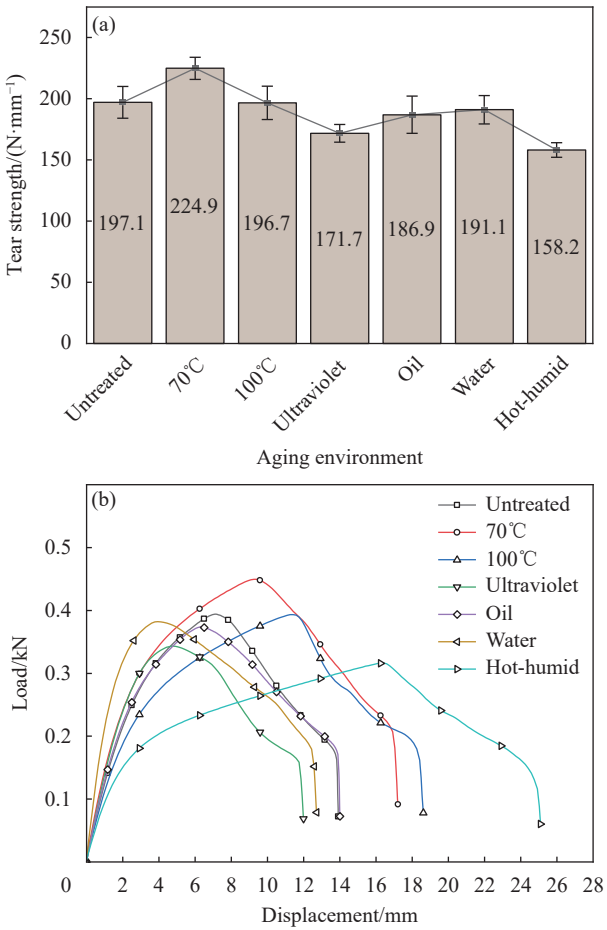


图 5 不同环境处理后 PU 的撕裂性能: (a) 撕裂强度; (b) 载荷-位移曲线

Fig. 5 Tearing properties of polyurethane elastomers after different environmental treatment: (a) Tear strength; (b) Load-displacement curves

171.7 N/mm，紫外线照射会引发光氧化反应、表面劣化、添加剂降解、交联网络破坏及可能的热效应，共同作用导致 PU 的撕裂强度显著降低。

PU 试样分别浸泡在航空煤油和等离子水后的撕裂强度分别是 186.9 N/mm 和 191.1 N/mm，航空煤油和等离子水会渗入 PU 中减弱聚合物分子间的相互作用，导致 PU 撕裂强度降低。在湿热环境下，PU 的最大载荷低至 158.2 N/mm。

2.4 不同环境下 PU 的硬度

图 6 展示了 PU 在不同环境条件下 (高温—70℃ 和 100℃、水浸、湿热—99℃ 等离子水、油浸—航空煤油、紫外) 处理后的硬度变化。相比未处理 PU 的硬度 (HD 76.2)，只有在紫外线照射处理后，PU 的硬度增加了 HD 4.57。这是由于，如图 7 所示，1 720 cm⁻¹ 处 C=O 伸缩振动峰增强表明 PU 的硬度增加；由于在紫外环境中 PU 表面的软段会发生光氧化和热氧化降解，PU 的软段主要由四氢呋喃醚二醇 (PTMEG) 组成，在紫外 60℃ 环境中 PTMEG 受到紫外光辐射、温度和空气中氧气的共同作用，激发和氧化软段 PTMEG 醚键附近的碳原子，最终生成甲酸酯和水，如图 8 所示为其反应机制，因此，软段 PTEMG 的化学变化呈现出 PU 硬度的增加。

其他环境条件下，PU 的硬度普遍呈现下降趋势。其中湿热环境后的 PU 硬度下降最为严重，降低了 HD 22.7，说明 PU 的交联网络在湿热环境下水解严重。图 7 进一步证明了 PU 的氨基甲酸

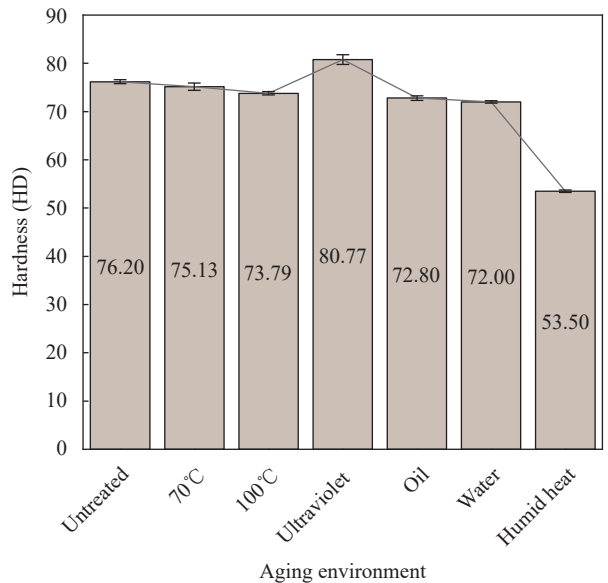


图 6 不同环境下 PU 的硬度

Fig. 6 Hardness of polyurethane elastomers in different environmental

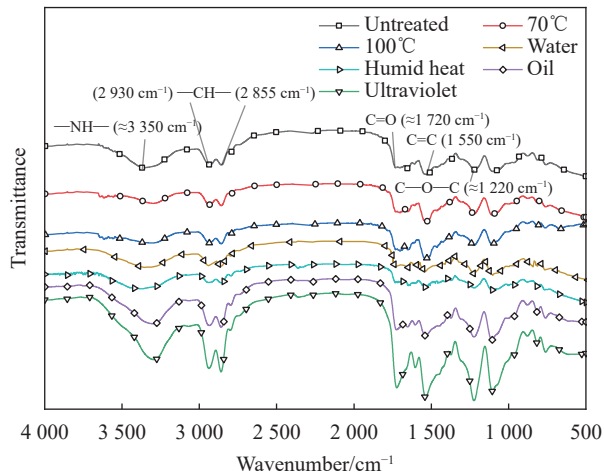


图 7 不同老化环境后聚氨酯弹性体的 FTIR 图谱

Fig. 7 FTIR spectra of polyurethane elastomers under different aging conditions

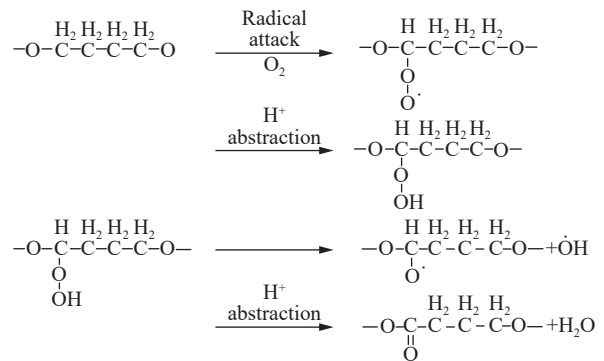


图 8 聚四氢呋喃醚二醇 (PTMEG) 热氧化降解机制

Fig. 8 Thermal oxidation degradation mechanism of polytetrahydrofuran ether diol (PTMEG)

酯和脲基水解的发生。PU 经过水浸处理和航空煤油浸泡后，硬度分别下降了 HD 4.2 和 HD 3.4。水分子和航空煤油渗入 PU 的分子链之间，增加了分子链的移动性，从而降低材料硬度；航空煤油导致 PU 的溶胀，使软硬段之间距离增大，减少了分子间的相互作用力，导致硬度降低。PU 在 70℃ 和 100℃ 下的硬度分别降低了 HD 1.07 和 HD 2.41，高温可以使 PU 软硬段的热运动增加，导致 PU 硬度降低。

2.5 不同环境下 PU 的结构变化

图 7 为 PU 在不同环境条件下 (高温—70℃ 和 100℃、水浸、湿热—99℃ 等离子水、油浸—航空煤油、紫外) 处理后的 FTIR 图谱。首先在 2 240~2 250 cm^{-1} 处并未出现异氰酸酯基的 C=N 伸缩振动峰。其次观察在 3 300 到 3 500 cm^{-1} 的宽伸缩振动峰是由 N—H 和氢键引起的，接着在 1 720 cm^{-1}

处的伸缩振动峰是由酰胺 I 带中的羰基 C=O 引起的，而且在 1 550 cm^{-1} 处出现 N—H 弯曲振动和 C—N 拉伸振动的耦合峰，最后在 1 220 cm^{-1} 处出现的 C—O—C 拉伸振动峰，说明在浇注 PU 时异氰酸酯基团完全和氨基反应生成脲。

图 9 展示了在高温下 PU 的 FTIR 中的亚甲基—CH₂—变化。可以看出，在 70℃ 和 100℃ 环境中 2 930 cm^{-1} 和 2 855 cm^{-1} 的—CH₂—伸缩振动峰逐渐减小。这是由于在高温环境中 PTMEG 会发生热氧老化降解，首先醚键附近的 α 碳原子被 O_2 激发失去一个氢原子，形成仲自由基。该自由基随后与氧气发生反应，生成过氧化物自由基，并最终转化为氢过氧化物。氢过氧化物分解后，会产生氧化物自由基和羟基自由基，之后氧化物自由基会形成甲酸酯^[8]，如图 8 所示。

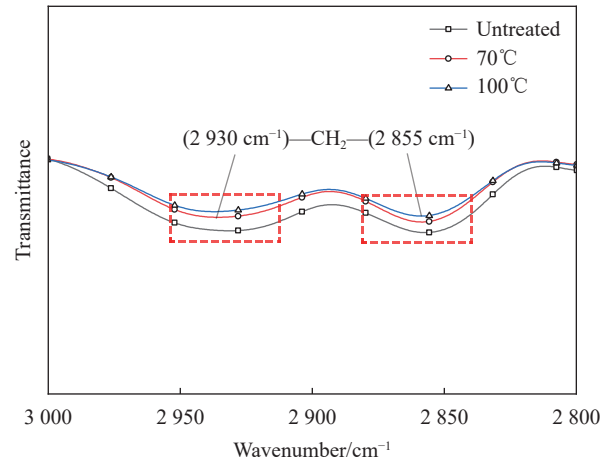


图 9 高温下 PU 的 FTIR 中的亚甲基—CH₂—变化

Fig. 9 Change of methylene —CH₂— in FTIR of polyurethane elastomers at high temperature

图 10 为吸湿前后 PU 的 FTIR 变化。可以看出，在 1 220 cm^{-1} 的醚键 —O— 和 1 550 cm^{-1} 的氨基 —NH— 峰值减小是由于在聚氨酯中对水解最敏感的基团是氨基甲酸酯基和脲基。在湿热的环境，氨基甲酸酯基会与水反应生成氨基甲酸和醇，脲会水解生成氨基甲酸和胺^[29]，如图 11 所示。因此在湿热环境下 PTMEG-PU-EMTDA 中的酯基和脲基降解的更快，会导致吸湿率的下降和红外谱图中的峰值减小。

图 12 展示了航空煤油处理后 PU 的 FTIR 变化。可以看出经过航空煤油处理后 PU 的 3 350 cm^{-1} 的 N—H 伸缩振动峰波数和透过率减小，1 720 cm^{-1} 的 C=O 和 2 855 cm^{-1} 的—CH₂—振动峰增大。煤

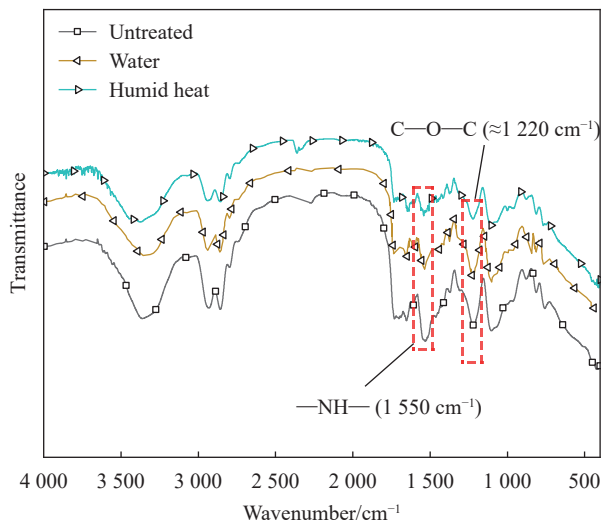


图 10 吸湿后 PU 的 FTIR 变化

Fig. 10 Changes of FTIR of polyurethane elastomers after hygroscopicity

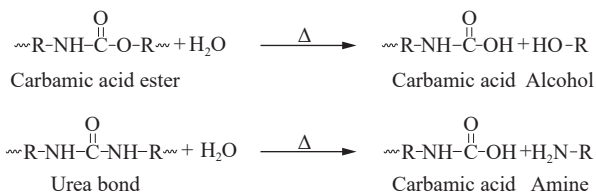


图 11 氨基甲酸酯和脲的水解反应

Fig. 11 Hydrolysis of carbamate and urea

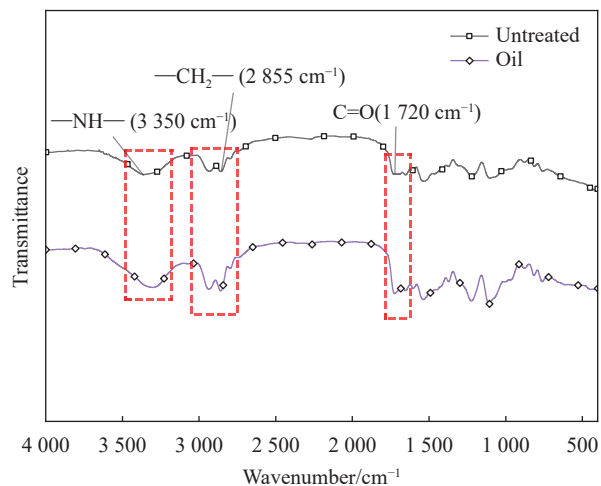


图 12 航空煤油处理后 PU 的 FTIR 变化

Fig. 12 Changes of FTIR of polyurethane elastomers after aviation kerosene treatment

油中的烃类渗入 PU 分子链之间，最终导致 FTIR 中的振动峰 N—H、C=O 和 —CH₂— 透过率的减小。

图 13 展示了紫外光照后 PU 的 FTIR 变化。可以明显看出，在 PU 经过紫外条件处理后的 3 350 cm⁻¹ 的 N—H 伸缩振动峰、1 220 cm⁻¹ 的 C—O—C 伸缩振动峰、1 720 cm⁻¹ 范围内 C=O 伸缩振动峰和在

1 550 cm⁻¹ 芳香胺的 C=C 伸缩振动峰增强，由于紫外光照射下发生的 Photo-Fries 重排反应^[30]，见图 14。通过断裂芳香酯或芳香醚键并在芳香环上重排，可以形成新的官能团。这一过程在 FTIR 中表现为特定吸收峰的增强。

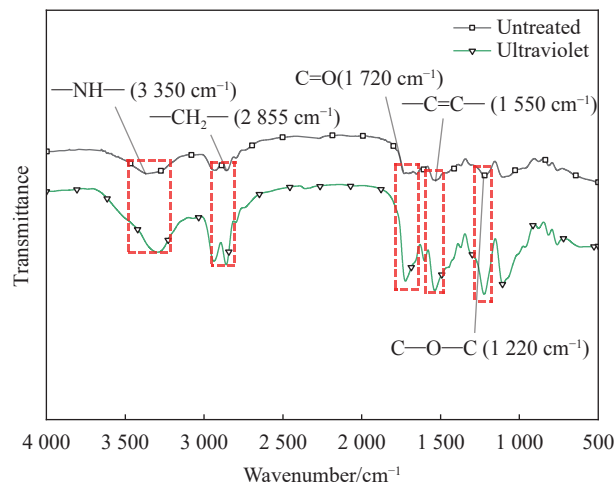


图 13 紫外光照后 PU 的 FTIR 变化

Fig. 13 Changes of FTIR of polyurethane elastomers after ultraviolet irradiation

Photo-Fries reaction and the formation of quinone imides

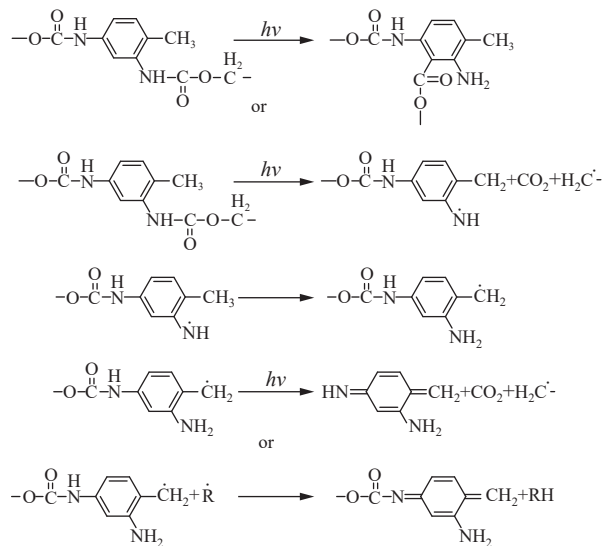


图 14 Photo-Fries 反应与酞酰亚胺的生成

Fig. 14 Photo-Fries reaction and the formation of quinone imides

3 结论

本文成功制备出拉伸强度达到 56.9 MPa 和撕裂强度达到 197.1 N/mm 四氢呋喃醚二醇 (PTMEG)-2,4-甲苯二异氰酸酯 (TDI)-2,4-二氨基-3,5-二甲硫基甲苯 (DMTDA) 弹性体。并测试不同老化环境后

聚氨酯(PU)的力学性能,通过FTIR检测PU化学结构变化,具体结论如下:

(1) PU在高温条件下表现出一定程度的性能退化,随着温度的升高,使软硬段之间的氢键发生断裂和聚合物分子链迁移率增加,并且FTIR表明软段发生热氧老化使亚甲基减少,最终高温导致PU的拉伸强度和硬度下降,而断裂伸长率和撕裂强度均有所增加;

(2) PU在室温25℃吸湿曲线分为两个阶段:第一个阶段,试样的吸湿率初始正比于吸水时间的平方根;第二个阶段,试样的吸湿率达到饱和状态曲线趋于平稳,并达到饱和吸湿率1.8%。而湿热环境99℃下PU的吸湿率曲线呈现先上升、后下降的趋势。根据FTIR,在湿热环境PU中的氨基甲酸酯和脲基会发生水解生成氨基甲酸。PU经过水浸处理后的拉伸强度和撕裂强度分别下降了6%和3%,硬度下降了HD 4.2,说明具有良好的耐水性;但是PU在湿热老化后拉伸强度和撕裂强度分别降低38.5%和32.9%,硬度降低HD 22.7,说明耐湿热性能较差;

(3) PU经过航空煤油浸泡后的拉伸强度和撕裂强度分别降低了13%和3%,硬度降低HD 3.4,说明PU具有良好的耐油性;

(4) PU经过紫外老化的拉伸强度和撕裂强度分别下降了38.6%和7%,硬度增加HD 4.57。紫外光照射下发生的Photo-Fries重排反应能显著降低PU的力学性能和化学结构。

参考文献:

[1] PETROVIĆ Z S, FERGUSON J. Polyurethane elastomers[J]. Progress in Polymer Science, 1991, 16(5): 695-836.

[2] AKINDOYO J O, BEG M D H, GHAZALI S, et al. Polyurethane types, synthesis and applications—A review[J]. RSC Advances, 2016, 6(115): 114453-114482.

[3] TIAN Q, KRAKOVSKÝ I, YAN G, et al. Microstructure changes in polyester polyurethane upon thermal and humid aging[J]. Polymers, 2016, 8(5): 197.

[4] TCHARKHTCHI A, FARZANEH S, ABDALLAH-ELHIRTSI S, et al. Thermal aging effect on mechanical properties of polyurethane[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2014, 19(7): 571-584.

[5] CHE K, LYU P, WAN F, et al. Investigations on aging behavior and mechanism of polyurea coating in marine atmosphere[J]. Materials, 2019, 12(21): 3636.

[6] TAO Z, VIRIYABANTHORN N, GHUMMAN B, et al. Heat

resistant elastomers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2005, 78(3): 489-515.

[7] XIE F, ZHANG T, BRYANT P, et al. Degradation and stabilization of polyurethane elastomers[J]. Progress in Polymer Science, 2019, 90: 211-268.

[8] SHI Y, ZHENG L, HUANG H, et al. Formation of nano- and microplastics and dissolved chemicals during photodegradation of polyester base fabrics with polyurethane coating[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(5): 1894-1906.

[9] MAVROSKOUFIS A, RIECK A, HOPKINSON M N. Norrish type II reactions of acyl azolium salts[J]. Tetrahedron, 2021, 100: 132497.

[10] HOYLE C E, KIM K J, NO Y G, et al. Photolysis of segmented polyurethanes. The role of hard-segment content and hydrogen bonding[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1987, 34(2): 763-774.

[11] BYSTRITSKAYA E V, MONAKHOVA T V, IVANOV V B. TGA application for optimising the accelerated aging conditions and predictions of thermal aging of rubber[J]. Polymer Testing, 2013, 32(2): 197-201.

[12] TAYEFI M, EESAEE M, HASSANIPOUR M, et al. Recent progress in the accelerated aging and lifetime prediction of elastomers: A review[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 214: 110379.

[13] ASTM. Standard test method for water absorption of plastics: ASTM D570—98[S]. West Conshohocken: ASTM International, 1998.

[14] ISO. Plastics—Methods of exposure to laboratory light sources—Part 3: Fluorescent UV lamps: ISO 4892-3: 2016 [S]. Geneva: ISO, 2016.

[15] ASTM. Standard practice for rubber IRM 901, IRM 902, and IRM 903 replacement oils for ASTM No.1, ASTM No.2, ASTM No.3 oils, and IRM 905 formerly ASTM No.5 oil: ASTM D5964—16[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2016.

[16] ASTM. Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers-tension: ASTM D412—16[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2016.

[17] ASTM. Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers: ASTM D624—00[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2000.

[18] 全国塑料标准化技术委员会. 塑料和硬橡胶使用硬度计测定压痕硬度(邵氏硬度): GB/T 2411—2008[S]. 北京: 中国质检出版社, 2011.

National Technical Committee on Plastics of Standardization Administration of China. Plastics and ebonite-Determination of indentation hardness by means of a durom-

- meter (shore hardness): GB/T 2411—2008[S]. Beijing: China Quality Inspection Press, 2011(in Chinese).
- [19] 吴瑞, 李岩, 于涛. 不同种类纤维增强复合材料湿热老化性能对比[J]. 复合材料学报, 2022, 39(9): 4406-4419.
- WU Rui, LI Yan, YU Tao. Comparative study on the hygro-thermal durability of different fiber reinforced composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(9): 4406-4419(in Chinese).
- [20] WU D, XU F, SUN B, et al. Design and preparation of porous polymers[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(7): 3959-4015.
- [21] CUROSU I, LIEBSCHER M, BURK S, et al. Influence of fiber type on the tensile behavior of high-strength strain-hardening cement-based composites (SHCC) at elevated temperatures[J]. *Materials & Design*, 2021, 198: 109397.
- [22] SCHOLZ P, WACHTENDORF V, PANNE U, et al. Degradation of MDI-based polyether and polyester-polyurethanes in various environments-Effects on molecular mass and crosslinking[J]. *Polymer Testing*, 2019, 77: 105881.
- [23] FERNANDO S S, CHRISTENSEN P A, EGERTON T A, et al. Carbon dioxide evolution and carbonyl group development during photodegradation of polyethylene and polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(12): 2163-2172.
- [24] VLAD S, CIOBANU C, MACOCINSCHI D, et al. Evaluation of some polyetherurethane elastomers for chemicals, oils and solvents resistance[J]. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2009, 11(8): 1160.
- [25] POSSART W, ZIMMER B. Water in polyurethane networks: Physical and chemical ageing effects and mechanical parameters[J]. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, 2024, 36(2): 261-287.
- [26] WANG Y, SONG J, TIAN Q, et al. Understanding water absorption effect on molecular dynamics, microstructures and relaxation behavior of segmented polyurethane elastomers[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 214: 110415.
- [27] 苏宇华, 李佳容, 王振军, 等. 聚氨酯嵌缝胶湿热老化性能研究[J]. 中国塑料, 2023, 37(7): 27-33.
- SU Yuhua, LI Jiarong, WANG Zhenjun, et al. Study on hygrothermal aging performance of two-component polyurethane sealant[J]. *China Plastics*, 2023, 37(7): 27-33(in Chinese).
- [28] ALMEIDA-CHETTI V A, MACCHI R L, IGLESIAS M E. Effect of post-curing treatment on mechanical properties of composite resins[J]. *Acta Odontológica Latinoamericana*, 2014, 27(2): 72-76.
- [29] 刘凉冰. 聚氨酯弹性体的耐水性能[J]. 弹性体, 1995(3): 39-46.
- LIU Liangbing. Hydrolysis-resistant property of polyurethane elastomer[J]. *Elastomers*, 1995(3): 39-46(in Chinese).
- [30] WILHELM C, GARDETTE J L. Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes : aliphatic poly(ether-urethane)s[J]. *Polymer*, 1998, 39(24): 5973-5980.