

HMDI-PTMEG 基透明聚氨酯弹性体热老化机理研究

郭新涛, 厉蕾

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 以 PTMEG, HMDI, 1,4-BDO, TMP 为原料, DBTDL 为催化剂, 按 $n_{(\text{PTMEG})} : n_{(\text{HMDI})} : n_{(1,4\text{-BDO, TMP})} = 1:3:2$ 的比例, 采用两步法合成了透明聚氨酯弹性体, 对弹性体进行 150℃ 热老化试验, 通过 DSC, FTIR, $^{13}\text{CNMR}$ 等手段对弹性体的热老化机理进行了研究, 对 FTIR, $^{13}\text{CNMR}$ 的谱峰进行了归属。结果表明, 热老化后弹性体的热力学性质发生了较大改变, 醚键的氧化破坏是聚氨酯弹性体结构和性能发生变化的主要原因。

关键词: HMDI, PTMEG, 聚氨酯, 弹性体, 热老化

DOI 10.3969/j.issn.1005-5053.2011.3.018

中图分类号: TB324

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2011)03-0090-05

二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI) 是不易变黄的脂环族异氰酸酯, 通过与四氢呋喃聚醚 (PTMEG) 反应, 并用醇类扩链剂扩链, 制成的透明聚氨酯弹性体耐候性好, 耐热性也较线性脂肪族聚氨酯弹性体有较大提高^[1]。HMDI-PTMEG 基透明聚氨酯弹性体是航空电加热层合透明件的优选中间层材料, 由于中间层弹性体在成形制造及使用过程中要经受长时间高温, 弹性体会变黄。对聚氨酯弹性体变黄的原因有多种解释, 但多是由于合成过程中使用了结构中含有苯环的异氰酸酯或使用了胺类扩链剂, 老化后苯环或氨基结构发生变化引起^[2-4]。目前对 HMDI-PTMEG 基透明聚氨酯弹性体热老化机理的研究还很少。本研究以 PTMEG, HMDI, 1,4-BDO, TMP 为原料, DBTDL 为催化剂, 按 $n_{(\text{PTMEG})} : n_{(\text{HMDI})} : n_{(1,4\text{-BDO, TMP})} = 1:3:2$ 的比例, 采用两步法合成了透明聚氨酯弹性体, 并根据中间层弹性体的具体使用特点, 进行了极端使用条件下的热老化试验, 通过 DSC, FTIR, $^{13}\text{CNMR}$ 等手段对弹性体的热老化机理进行了研究。

1 实验

所用原料包括二环己基甲烷二异氰酸酯 HMDI (4,4'-Dicyclohexylmethane diisocyanate), 化学纯; 聚四氢呋喃二醇 PTMEG (Polytetrahydrofuran glycol),

$M_n = 1000$ 工业品, 三羟甲基丙烷 TMP (Trimethylol Propane), 化学纯; 1,4-丁二醇 1,4-BDO (1,4-Butanediol) 分析纯; 二月桂酸二丁基锡 DBTDL (Dibutyltin dilaurate), 分析纯。

将 PTMEG 加入装有温度计和搅拌器的三口瓶中, 在 100~110℃、真空脱水后冷却至 60℃ 以下, 加入预先混入催化剂的 HMDI 在 80~100℃ 预聚 4h 左右后加入 1,4-BDO 和 TMP 的混合扩链剂, 均匀反应至完全透明, 经真空脱泡得到预聚体, 将预聚体倒入模具中并在 60~120℃ 逐阶固化 8~12h 后进行相关性能测试。

1.2 测试方法

耐热性测试参照 GB/T 3512《橡胶热空气老化试验方法》在热空气老化试验箱中进行, 用以考察试样的耐热性及热老化行为。

进行差示扫描量热 (DSC) 实验时保护气体采用氮气, 升温速率 20℃/min。分析老化前后试样热力学行为的变化。

用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析老化前后试样中官能团的变化。

采用低温超导固体核磁共振仪做出材料老化前后的 $^{13}\text{CNMR}$ 谱图, 分析老化前后试样中官能团的变化。

2 结果与讨论

2.1 热老化后 PU 的形态变化

HMDI-PTMEG 基透明 PU 弹性体在 140℃ 热老化箱中加热 8h 以上, 材料表面状态未发生明显变

收稿日期: 2010-06-10 修订日期: 2010-07-20

作者简介: 郭新涛 (1977-), 男, 工程师, 主要从事航空透明材料研究工作, (E-mail) wonderson_guo@sina.com。

化,其耐热性较线性脂肪族聚氨酯弹性体已经有了较大提高^[1]。对 PU 弹性体进行 150℃加热试验,试

验结果见表 1。

表 1 透明 HMDI-PTMEG PU 弹性体的 150℃耐热性

Table 1 Heat resistance of transparent HMDI-PTMEG PU elastomer at 150℃

Time/h	1	2	4	8	24	72
Color	No change	No change	Yellow	Light brown	Brown	Deep brown
Status	No change	Sticky	Sticky	Sticky	Flow	Flow

从表 1 中可以看出,在 150℃条件下,弹性体表面由发粘变为粘流状态,颜色也由无色透明逐渐变黄以至最后变成深褐色。

2.2 DSC 分析

对老化前后的 HMDI-PTMEG PU 弹性体进行 DSC 分析, DSC 分析结果分别见图 1 和图 2。

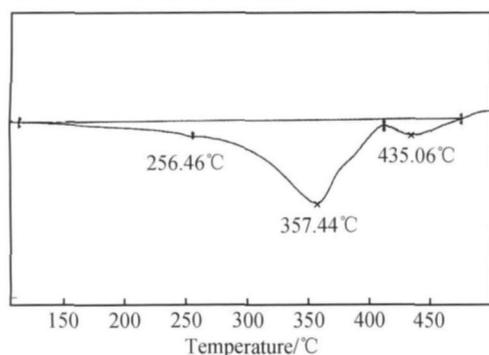


图 1 未老化 HMDI-PTMEG PU 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of PU without ageing

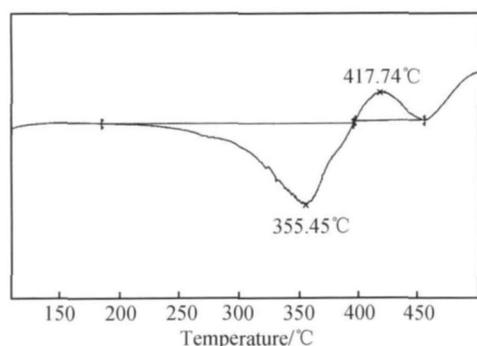


图 2 150℃, 72h 老化后 HMDI-PTMEG PU 的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of PU at 150℃, after 72h

对比图 1 和图 2 可以看出,经 150℃, 72h 热老化后, PU 的热力学性质发生了较为明显的变化,在 PU 的熔融温度以上出现了一个较大的放热峰。熔融过程中,长链分子会发生流动,部分硬段可以重排,并形成一种类似结晶的长程有序结构,长链大分子的活化能很低,在熔融温度以下由于受到化学交

联点的限制,大分子的端基难以进一步发生反应,表现为化学惰性,当温度达到熔融温度后,端基开始活化,由于交联结构的熔融过程中常伴随着化学降解,断链后生成的自由基、小分子和短链段可以和 PU 中剩余的基团进一步发生反应,这些反应大都是放热反应,表现为放热过程^[5,6]。据此推断,PU 老化过程中存在化学反应。

2.3 FTIR 分析

对老化前后的试样进行 FTIR 分析,结果见图 3。

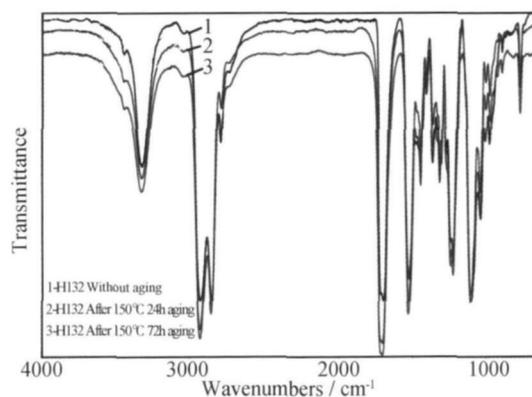


图 3 HMDI-PTMEG PU 的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectrum s of HMDI-PTMEG PU specimens

从图 3 可以看出,老化前后 PU 的 FTIR 谱图主要表现为峰强度的变化,结合文献^[7-9]对谱峰进行归属:成氢键 NH 的伸缩振动峰 $\nu_{\text{asoc}}(\text{NH})$: (3325~3329 cm^{-1});聚四氢呋喃醚中—[O—(CH₂)₄]—链段 CH₂ 的对称伸缩振动 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 和不对称伸缩振动 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ (2935~2850 cm^{-1});游离羰基的伸缩振动 $\nu_{\text{free}}(\text{C}=\text{O})$ (1720~1715 cm^{-1});成氢键羰基的伸缩振动 $\nu_{\text{asoc}}(\text{C}=\text{O})$ (1690~1670 cm^{-1}); CH₂, CH₃ 变形振动 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ (1450~1350 cm^{-1});醚键不对称伸缩振动 $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ (1110 cm^{-1});氨基键的变形振动 $\delta(-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-)$ (780 cm^{-1})。为便于峰强度比较,对 2000 cm^{-1} 以下区域进行归一化处理,得到吸收谱图 4。

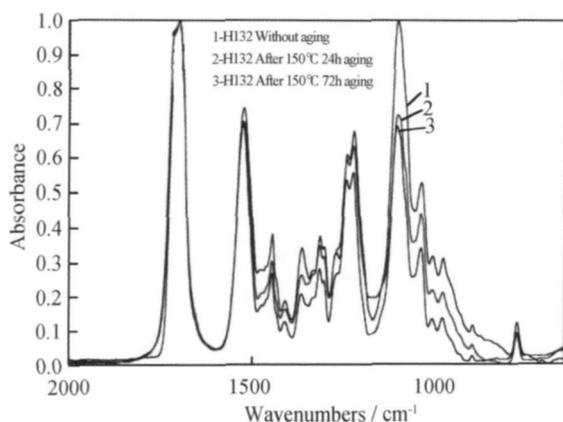


图 4 归一化处理后的 PU FTIR 图谱

Fig 4 FTIR spectra of PU specimens by normalization method

从图 4 中可以看出, 老化后醚键的吸收峰 ν_{as} ($C-O-C$) 明显降低, 而羰基吸收峰 $\nu(C=O)$ 强度增强, 氨基键的伸缩振动 $\nu(-O-CO-NH-)$ 峰、 CH_2 、 CH_3 变形振动峰也都有所变化, 但变化不大。对比老化前后 PU 的 FTIR 谱图, 没有发现其它新基团的吸收峰。结合 $-CH_2-$ 对称伸缩振动峰强度的降低以及醚键和羰基吸收峰强度的变化, 可以作如下推断: 在 PU 的热空气老化过程中, 醚键发生了氧化, 生成了羰基及系列羰基衍生物。为进一步确认, 对老化前后的 PU 弹性体进行 ^{13}C NMR 分析。

2.4 ^{13}C NMR 分析

由于 PU 弹性体中交联结构的存在, 试样不溶于常规溶剂, 因此, 对 PU 进行固体核磁共振分析。未老化 PU 的 ^{13}C NMR 见图 5, 150°C 老化 72h 后的 ^{13}C NMR 见图 6。

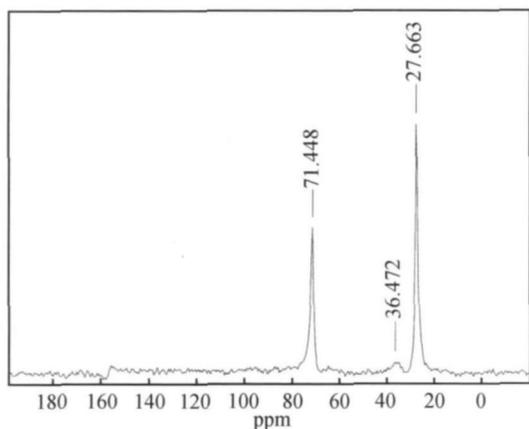
图 5 未老化 PU 的 ^{13}C NMR 图谱

Fig 5 ^{13}C NMR spectrum of PU without ageing

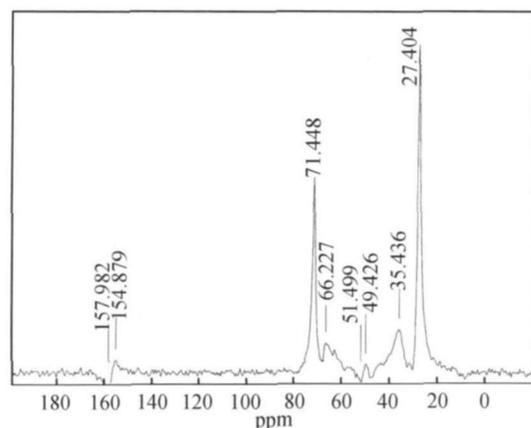
图 6 150°C, 72h 老化后 PU 的 ^{13}C NMR 图谱

Fig 6 ^{13}C NMR spectrum of PU after 72h at 150°C

$$\delta(\text{ppm}) = 71.45(-O-CH_2-)$$

$$\delta(\text{ppm}) = 27.40 \sim 71.45(-NH-C(O)-NH-CH_2-, -NH-CH_2-, HOCH_2CH_2-, HOCH_2-, -C(O)OCH_2-)$$

$$\delta(\text{ppm}) = 154.87(-C(O)-)$$

$$\delta(\text{ppm}) = 157.98(-NH-C(O)-NH-)$$

对比老化前后的 ^{13}C NMR 谱图, 可以发现, 未老化 PU 的谱峰较为规整, $-CH_2-$ 化学环境变化较小, 主要表现为 $-CH_2-$ 和 $-O-CH_2-$ 的化学位移。老化后 $-CH_2-$ 环境发生了明显变化, 图 6 中, 27.40~71.45 ppm 之间出现了较多的小峰, 这些峰代表 $-CH_2-$ 所处的不同化学环境。

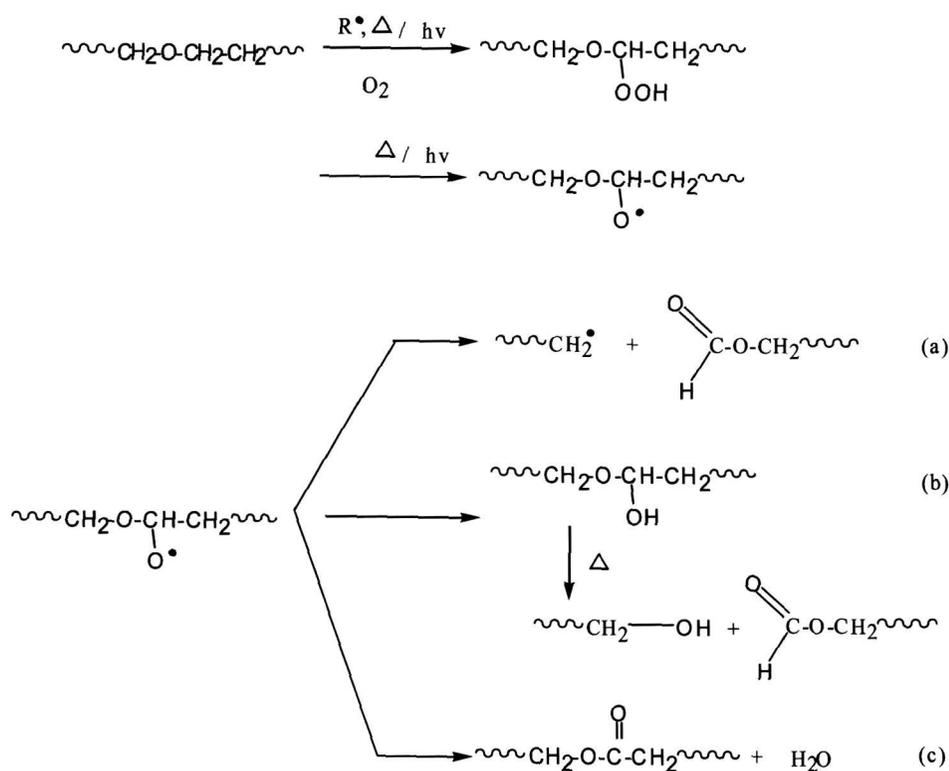
聚酯型嵌段聚氨酯在光、热老化降解过程中, 主要遵循如下反应:

在热老化过程中, 醚氧键在光或热的作用下发生氧化, 形成过氧化物, 该过氧化物性质极不稳定, 在热的作用下很快发生过氧键的断裂, 生成含有氧自由基的长链分子。这种中间产物在热力学上是不稳定的, 它仍可以沿 a、b、c 三条途径继续降解, 生成酸、醇和酯等一系列衍生物, Grassie N、Catherine W、ilhem 等的研究表明^[10, 11], 生成酯基的降解反应 (c) 约占整个降解反应的 70%。

通过对降解反应机理分析可知, ^{13}C NMR 谱上 160 ppm 附近羰基峰增强是由于体系中醚键氧化造成的。热老化过程中, 长链分子端基的活性增大, 剩余的异氰酸酯端基可以和其他分子链上的 $-NH$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 等基团进一步发生反应, 生成氨基键或发生其他副反应, 使 27.40~71.45 ppm 范围内出现一系列氧化峰, 因这些反应与合成反应均属同类反应, 因此, 在 FTIR 谱图上只表现为峰强度的变化, 并无新官能团出现。

对 PU 的 ^{13}C NMR 谱图进行归属^[7-9]:

$$\delta(\text{ppm}) = 27.40(-CH_2-)$$



3 结论

(1) HMDI-PTMEG 基透明 PU 弹性体在 150℃ 长时间热老化后, 材料形态和颜色发生了明显变化。

(2) DSC 分析表明, 老化后 PU 在熔融温度以上出现了放热峰, 老化过程中存在化学反应。

(3) 经 FTIR, CNMR 分析, 进一步确认热老化过程中醚键氧化是材料结构和性能变化的主要原因。

参考文献:

- [1] 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯胶粘剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998 23-45
- [2] FRANCK Rey Flandrin, WIDMAIER Jean-Michel, FLAT Jean-Jacques. Thermal ageing of polyurethane with hydrogenated polyisoprene soft segments [J]. Polymer Degradation and Stability, 1997, 57: 59-67
- [3] SINGH R P, TOMER Namrata S, BHADRAIAH S Veera. Photo-oxidation studies on polyurethane coating effect of additives on yellowing of polyurethane [J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73: 443-446
- [4] LI S, VATANPARAST R, LEMMETYNEN H. Cross-linking kinetics and swelling behavior of aliphatic polyurethane [J]. Polymer, 2000, 41: 5571-5576
- [5] FURER V L. The IR spectra and hydrogen bonding of

toluene-2,6-bis(methyl) and 4,4'-diphenyl ethane-bis(methyl) carbonates [J]. Journal of Molecular Structure, 2000, 520: 117-123

- [6] SINGH R P, MANI R, SIVARAM S *et al*. Photo initiated oxidation of heterophasic ethylene-propylene copolymer I. Comparison of oxidation products [J]. J Appl Polym Sci, 1993, 50: 1871-1881
- [7] ZHANG B Y, TAN H M. Studies of Novel Segmented Copolymer Polyurethanes [J]. Eur Polym J, 1998, 34(3-4): 571-575
- [8] FERNANDA M B Coutinho, DELPECH Marcia C. Degradation profile of films cast from aqueous polyurethane dispersions [J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 70: 49-57
- [9] KOJID K, NAKASHIMA S, FURUKAWA M. Microphase-separated structure and mechanical properties of nonborene diisocyanate-based polyurethanes [J]. Polymer, 2007, 48: 1000-1003
- [10] GRASSIE N, ZULFIQAR M. Thermal degradation of the polyurethane from 1,4-butanediol and methylene bis(4-phenyl isocyanate) [J]. Journal of Polymer Science, 1978, 16: 1953
- [11] WILHEM Catherine, Gardette J L. Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes aliphatic poly(ether-urethane)s. Polymer, 1998, 39(24): 5973-5974

Study on Thermal Degradation Mechanism of Transparent Polyurethane Based on HMDI-PTMEG

GUO Xin-tao LI Lei

(Beijing Institute of Aeronautical Materials Beijing 100095, China)

Abstract A series of transparent polyurethane elastomers based on HMDI-PTMEG, 1,4-BDO and TMP were synthesized by two-step method, the ratio between $n(\text{PTMEG})$, $n(\text{HMDI})$ and $n(1,4\text{-BDO, TMP})$ was 1:3:2 and the catalyst was DBTDL. Thermal ageing experiments had been carried out at 150°C. The mechanism of the thermal degradation had been investigated by DSC, FTIR and ^{13}C NMR. Spectrum of FTIR, ^{13}C NMR had also been attributed. It indicated that the thermal and mechanical properties of the elastomer had greatly changed after ageing. Oxidation of ether bonds was the main reason to cause the structure and property change.

Key words HMDI-PTMEG; polyurethane; elastomer; thermal ageing

为庆祝中国航空工业创建 60 周年将举办 北京国际无人机及航模展

2011年 9月 23~25日,中国航空工业集团公司与中国航空学会将在中国航空博物馆联合主办“北京国际无人机及航模展”。本次展览是为庆祝中国航空工业创建 60周年举办的系列活动之一,展览同期还将举办“中航工业杯——国际无人飞行器创新大奖赛”。

“北京国际无人机及航模展”是国内首次举办的具有国际水平的无人机及航模类专业展览,将充分展示国内外无人机和航空模型的最新技术和产品。

“北京国际无人机及航模展”作为中国航空工业创建 60周年的重要活动之一,主办方强调,本次展览会将以推动航空科技创新、普及航空科技知识、营造航空文化氛围、提高国民航空意识为宗旨,并融合技术的实用性、先进性和集成性为一体,力争将本届展会打造成面向社会、面向国际展示无人机及航模领域的创新能力和创新产品的综合性盛会。

届时,主办方将邀请军民两地无人机科研、生产、使用部门的领导和专家参观指导,还将联合电视、网络、平面等媒体进行全方位报道,竭力搭建起无人机与航空模型的交流合作的国际平台。