

文章编号: 0253-9950(2002)04-0193-05

电子束作用下聚氨基酯泡沫塑料 的辐射降解机理

黄 玮, 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, 四川 绵阳 621900

摘要: 讨论了经电子束作用后聚醚聚氨基酯泡沫塑料的辐射降解规律。采用热分析(DTG)和气相色谱(GC)技术研究了材料经辐照后其化学结构和微观相分离的改变以及辐解产物的种类和生成量, 并根据实验结果推断了材料的辐射降解机理。

关键词: 电子束辐照; 聚醚聚氨基酯; 辐射降解机理

中图分类号: O644.2; TQ316 **文献标识码:** A

聚氨基酯具有耐磨、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良性能, 广泛应用于工业、农业、医疗、交通、国防、航天航空等领域^[1]。文献[2, 3]报道了聚氨基酯弹性体在紫外光作用下的降解机理, 指出降解后材料的分子量有所下降, 并且有羧酸和对苯酮等物质生成。文献[4]报道了高能辐射会引发聚氨基酯材料降解, 并指出, 由于高能辐射和紫外光的能量差别很大, 因此它们作用于材料后引发的辐射规律不同, 包括材料的断链方式和辐射降解产物不同。文献[5]认为, 不同结构的聚氨基酯(按硬段的不同, 有芳烃类和脂肪烃类之分; 按软段的不同, 有聚醚聚氨基酯和聚酯聚氨基酯之别), 它们的耐辐射性不同, 其降解机理也有差异。关于高能辐射对聚氨基酯的研究工作, 国外有较多研究^[6, 7], 但对于电子束辐照场中的硬质聚醚聚氨基酯泡沫材料的实验研究及辐射降解规律的论述, 迄今为止尚无文献报道。本文研究聚醚聚氨基酯泡沫材料经电子束作用后的辐射降解规律, 旨在为聚醚聚氨基酯材料在辐照场中的应用提供依据。

1 实验部分

1.1 材料

聚醚聚氨基酯泡沫塑料, 由中国工程物理研究院制备, 成品中不含发泡剂等助剂。原料为聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯、聚醚(牌号 303)和三乙醇胺。

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。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, 扫描宽度为 40 cm, 传送机传送速度为 0.8 cm/s。调整电子能量、束流强度, 可以得到需要的剂量率。为便于散热, 采用间歇式辐照。累积剂量由小车运行时穿过窗口的累计时间和剂量率确定。剂量由热释光剂量计测量, 该热释光剂量计经上海大学射线研究所标定。

1.3 分析与测试

1.3.1 材料的热分析 在氮气气氛中用 Sataram

收稿日期: 2002-02-01; 修订日期: 2002-05-14

基金项目: 中国工程物理研究院重点基金资助项目(1999Z0503)

作者简介: 黄 玮(1971—), 女, 四川新都人, 博士, 核燃料循环与材料专业。

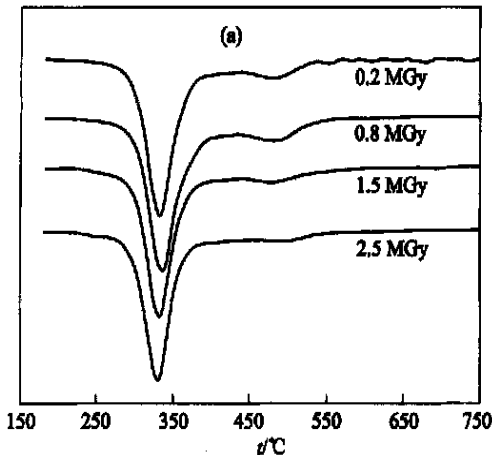
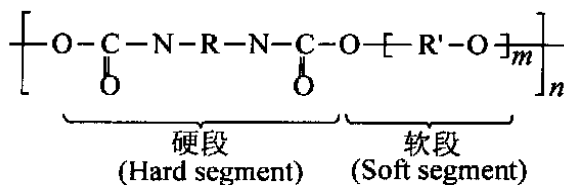
公司的 TGA7 型热分析仪分析辐照前后聚氨酯泡沫塑料从室温到 750 °C 的微分热失重 (DTG)。升温速率为 10 °C/min。

1.3.2 辐解气体分析 使用惠普公司生产的 HP6890 型气相色谱仪测量辐解气体的组分和生成量,采用负压进样系统进样。

2 结果和讨论

2.1 辐照后样品的热分析

聚醚聚氨酯 (Polyether-urethane, 简称 ETPU) 由硬段和软段两部分组成。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型态(非结晶态)存在。由于硬段部分的耐辐射能力强于软段的耐辐射能力^[8],因此在辐射降解过程中软段遭到的辐射损伤较大。聚醚聚氨酯的化学结构式如下:



由于 ETPU 的软、硬段在热力学上具有不相容性,因此在材料内部存在相分离^[9]。将辐照后的聚醚聚氨酯样品进行程序升温,得到 DTG 组合谱图并示于图 1。从图 1 看出,(a),(b)上都有两个热失重峰,表明材料的相转变是分段进行的。左热解峰是硬段部分的相转变,右热解峰是软段部分的相转变。左峰较右峰明显,这是硬段和软段热稳定性的差异造成的。从谱图上还可以看到,右峰随吸收剂量、剂量率的增大,峰形变小、最后趋于平坦。说明材料中的软段部分在辐照过程中受吸收剂量和剂量率的影响较大。当吸收剂量和剂量率很高时,软段部分的最大热失重峰变得不太明显了。

从图 1 还可看出,左峰的峰顶温度变化不大,显示出辐照前后材料的硬段具有较好的稳定性。但右峰的变化较明显,说明材料的软段稳定性较差。在较高剂量率 (> 0.075 MGy/min) 辐照时,左峰峰顶温度变化甚微,但在低剂量率辐照时,峰顶温度变化相对较大;右峰的峰顶温度受剂量率的影响较大。

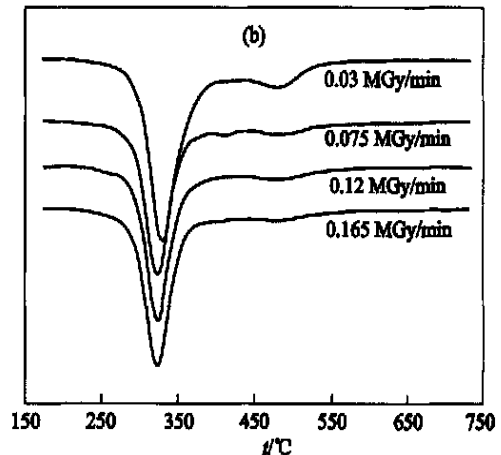


图 1 辐照后样品的 DTG 曲线

Fig. 1 DTG curves of irradiated samples

(a) — $H = 0.12 \text{ MGy/min}$, (b) — $H = 0.2 \text{ MGy}$

2.2 聚醚聚氨酯泡沫的辐解气体产物分析

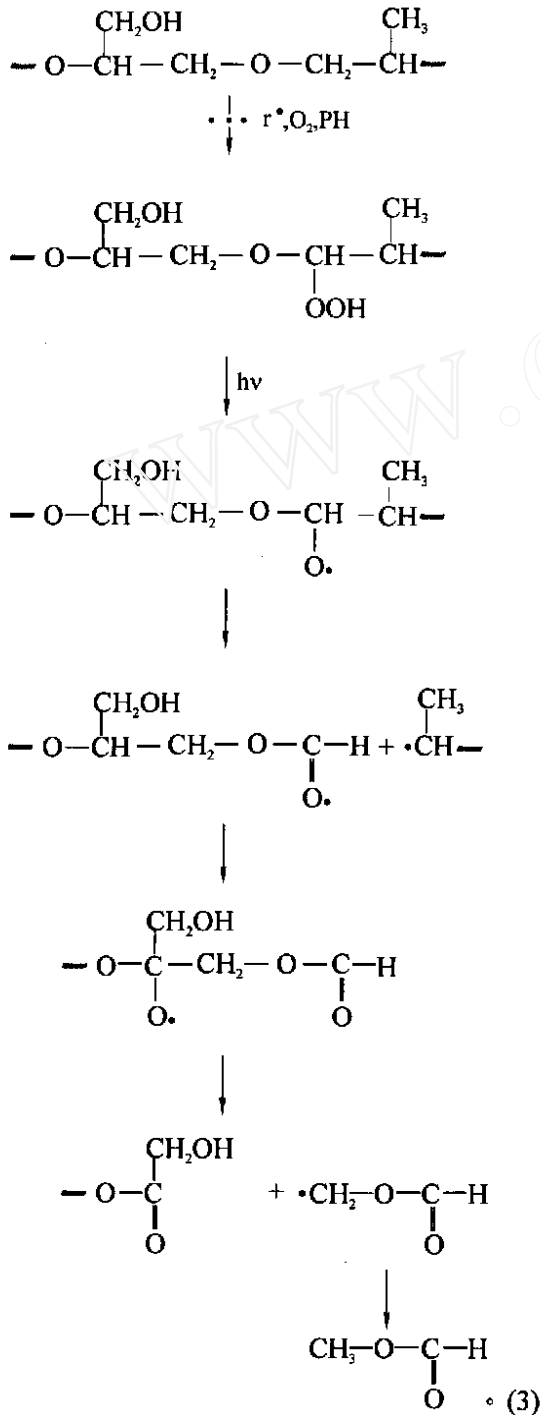
聚醚聚氨酯辐解气体产物的气相色谱图示于图 2。 H_2 由热导 (TCD) 法检定,其它组分由氢火焰 (FID) 法检定。通过与标准气体比对,在检测灵敏度范围内,测得的辐解产物有 H_2 , CO_2 , CH_4 和 C_2H_6 等组份,其中以 CO_2 的生成量为最高,其

次是 H_2 和 CH_4 , C_2H_6 ($< 10^{-4} \text{ mL/g}$) 最低。

上述 3 种主要辐解气体的生成量随吸收剂量的变化关系列入表 1。从表 1 可见, CO_2 生成量随吸收剂量的增高而增大,但当吸收剂量达到 1.5 MGy 以后, CO_2 的生成量趋于平稳。这可能是与碳、氧相连的价键较弱部分在高剂量辐照时

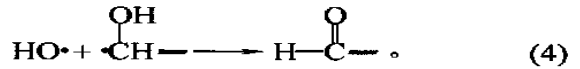
进一步发生衰变、氧化,最后形成了羧酸类物质。

2.3.2 软段部分的降解 软段部分降解的反应示于式(3)。

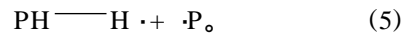


活性自由基首先进攻软段上的亚甲基氢,之后在氧分子和含活泼氢分子链的存在下,软段形成了过酸,不稳定的过酸进一步分解成自由基和甲酸酯。甲酸酯上的叔碳氢非常活泼,在发生类似于前面亚甲基氢的变化后形成较短的分子链和小分子甲酸甲酯。之后进一步降解为气体小分

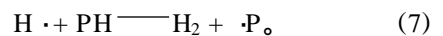
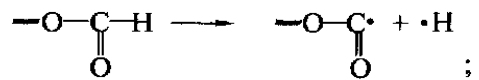
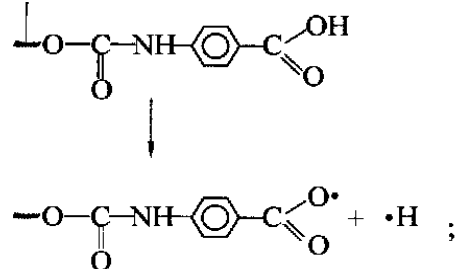
子。在降解过程中形成的短分子链也可能再与自由基结合,发生如下反应:



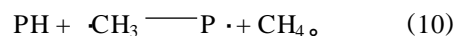
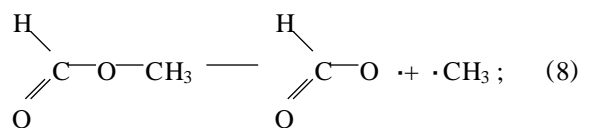
2.3.3 气体小分子的生成 (1) H_2 的产生。含氢的各类链段(PH)在高能辐射作用下产生氢自由基和大分子自由基(P·),反应示于式(5)。生成的氢自由基一方面可能会与另一个氢自由基结合形成氢分子(见反应式(6)),也可能从其它含氢链段上夺取氢形成氢分子(见反应式(7))。由于聚合物链上的二级碳和三级碳上的氢极易被抽取,因此反应式(7)可能是主要反应。



例如: $\text{HOCH}_2-\text{---} \longrightarrow \text{H}\cdot + \cdot\text{CH}_2-\text{---}$;

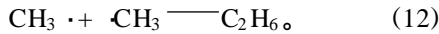
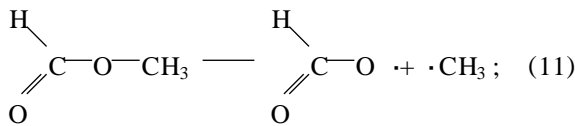


(2) CH_4 的产生。在软段降解过程中生成的甲酸甲酯(反应式(3))进一步分解形成 $\text{CH}_3\cdot$ (见反应式(8)),之后 $\text{CH}_3\cdot$ 与 $\cdot\text{H}$ 结合形成 CH_4 (见反应式(9)),或者是 $\text{CH}_3\cdot$ 从其他含氢链段上提取氢形成 CH_4 (见反应式(10))。



(3) C_2H_6 的产生。软段降解生成的甲酸甲酯继续分解形成 $\text{CH}_3\cdot$ (见反应式(11)),当两个分子的 $\text{CH}_3\cdot$ 相结合时就形成了 C_2H_6 (见反应式(12))。但相对于 H_2 和 CH_4 的产生而言, C_2H_6 的形成要困难得多,这可以从其生成量极低得到印证。估计体系中多数 $\text{CH}_3\cdot$ 易与小体积的 $\cdot\text{H}$ 结合,而与同种自由基结合的空间位阻较大导致很

难形成 C_2H_6 。



3 结 论

(1) 辐照后聚醚聚氨酯塑料的硬段部分具有较好的稳定性,塑料的软段部分稳定性较差。

(2) 几种辐解气体中, CO_2 的生成量最高,其次是 H_2 和 CH_4 ,再其次是 C_2H_6 。气体生成量均随吸收剂量的增高而增大。

参考文献:

- [1] 傅明源,孙耐经. 聚氨酯弹性体及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,1994.
- [2] IRUSTA L, FERNANDEZ-BERRIDAI M J. Aromatic Poly(Ether-Urethanes): Effect of the Polymer Molecular Weight on the Photochemical Behavior[J]. Polymer, 1999, 40(17): 4 821 ~ 4 831.
- [3] IRUSTA L, FERNANDEZ-BERRIDAI M J. Pho-

tooxidative Behavior of Segmented Aliphatic Polyurethanes[J]. Polym Degrad Stab, 1999, 63(1): 113 ~ 119.

- [4] 吴季兰,戚生初. 辐射化学[M]. 北京:原子能出版社,1993. 268 ~ 270.
- [5] 雷 燕,吴 峰,陆 丹,等. 实用化工材料手册[M]. 广州:广东科技出版社,1994. 74 ~ 77.
- [6] RAVAT B, GRIVET M, GROHENS Y, et al. Electron Irradiation of Polyesterurethanes: Study of Chemical and Structural Modifications Using FTIR, UV Spectroscopy and GPC[J]. Radiat Meas, 2001, 34(1 ~ 6): 31 ~ 36.
- [7] COOKE D W, BENNETT B L, MUENCHHAUSEN R E, et al. X-Ray-Induced Thermally Stimulated Luminescence and Electronic Processes in a Segmented Poly(Ester Urethane)[J]. Radiat Phys Chem, 2000, 58(1): 29 ~ 38.
- [8] SHINTANI H, AKITADA N. Effect of Gamma Ray Irradiation on the Change of Characteristics of PU[J]. Polym Degrad Stab, 1991, 32(2): 191 ~ 208.
- [9] 山西省化工研究所. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京:化学工业出版社,2001. 136 ~ 144.

DEGRADATION MECHANISM OF POLYURETHANE FOAM INDUCED BY ELECTRON BEAM IRRADIATION

HUANG Wei, FU Yi-bei, BIAN Zhi-shang, HE Mei-ying

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: The degradation mechanism of irradiated polyurethane foam has been studied in detail. The changes of chemical structure and micro-phase separation have been determined by DTG. The gas products from irradiated samples are analyzed quantitatively and qualitatively by GC. The degradation mechanism of irradiated polyurethane foam has been deduced according to the experimental results. It provides some basis of the application on the polyurethane in the radiation field.

Key words: electron beam (EB) irradiation; polyether-urethane; degradation mechanism of irradiation