

接枝受阻酚聚氨酯泡沫抗老化性能研究

李书明¹,王 希^{1,2},董全霄^{1*},谢永江¹,程冠之¹,栗少清¹,张 胜²

- (1. 中国铁道科学研究院集团有限公司铁道建筑研究所,高速铁路轨道技术国家重点实验室,北京 100081;
2. 北京化工大学材料科学与工程学院,先进功能高分子复合材料北京市重点实验室,北京 100029)

摘要:对比研究了分别采用化学接枝受阻酚抗氧剂与物理共混四甲基[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯制备的两类室温固化聚氨酯泡沫在湿热及干热老化条件下的抗老化性能。结果表明:接枝受阻酚抗氧剂的聚氨酯泡沫初始拉伸强度为 0.31MPa,在湿热老化条件下材料 1 周及 52 周龄期拉伸强度分别为 0.42MPa 和 0.40MPa,而在干热老化条件下材料 1 周及 52 周拉伸强度分别为 0.38MPa 和 0.32MPa。湿热老化 52 周,接枝受阻酚抗氧剂的聚氨酯泡沫强度保持率为 129%,添加传统抗氧化剂的物理共混聚氨酯泡沫强度保持率为 90%。无论是接枝型还是物理共混型聚氨酯泡沫的拉伸强度降低速率均低于无抗氧剂的纯聚氨酯泡沫,接枝受阻酚抗氧剂的聚氨酯泡沫的抗老化性能得到显著提高。

关键词:聚氨酯;受阻酚;接枝;抗老化

引言

聚氨酯材料是一种综合性能优越的高分子材料,而且加工成型工艺简单易行,产品形式多种多样^[1]。和其它高分子材料一样,聚氨酯在贮存和使用过程中不可避免地要经受热、光、空气、氧和水的作用,导致聚合物老化降解,其性能也会随之衰减,最终丧失使用价值。聚氨酯的老化是不可逆过程,添加抗氧剂是抑制材料热老化的一种途径。早期的抗氧剂分子量较低,容易迁移,且对于开孔聚氨酯泡沫材料来说,由于其具有较大的比表面积,当处于湿热环境中时,抗氧剂更容易迁移,使材料性能衰减。

针对上述问题,人们开始制备更高分子量的抗氧剂,其迁移能力随着分子量的提高而被抑制^[2],也有采用接枝的方法将抗氧剂分子接枝到纳米粒子表面或高分子链上,抑制抗氧剂的迁移。目前,一种方法是利用化学键将抗氧剂分子接枝到纳米结构如纳米二氧化硅,碳纳米管上^[3~5],可抑制抗氧剂的迁移,但是存在工艺复杂,接枝率低(约 10%(wt))的问题。另一种方法是将抗氧剂分子接枝到高分子的分子链上,从而获得分散性良好,耐迁移的抗氧剂^[6,7]。Manteghi 等^[8]选择两种不同结构受阻酚 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸和 3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酸,分别经酯化后接枝到聚烯烃弹性体的分子链上,发现经过抽提后的接枝受阻酚聚烯烃弹性体的氧化诱导时间有所延长。因此,选择合适的抗氧剂分子结构,接枝到材料分子链上,可以有效提高材料的长期抗老化性。根据我们前期的研究表明,与其它结构受阻酚抗氧剂相比,带有羧基的受阻酚抗氧剂 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸的抗氧化能力优异^[9]。本文将 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸受阻酚抗氧剂接枝到聚氨酯泡沫分子链上,研究其对材料抗热氧老化及湿热老化性能的影响,并分析其抗老化的机理。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚醚三元醇:改性 330N,工业级,天津第三石油化工厂;异氰酸酯:改性 MDI,NCO 含量为 27%,牌

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.07.006

收稿:2019-09-23;修回:2021-02-27;

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0310000),中国铁道科学研究院基金项目(2019YJ045);

作者简介:李书明(1984-),男,硕士,研究方向为聚氨酯材料在铁路工程中的应用;

* 通讯联系人:董全霄,E-mail:quanxiao185@iccas.ac.cn.

号 8690, 万华化学集团股份有限公司; 催化剂: 三乙烯二胺的乙二醇溶液(33%(wt))和辛酸亚锡, 试剂级, 天津化学试剂厂; 受阻酚抗氧化剂: 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸(AO-e, 如图 1 所示), 试剂级, 安耐吉化学; 四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(AO-1010, 如图 2 所示), 试剂级, 安耐吉化学; 聚氨酯泡沫制备过程中, AO-e 和 AO-1010 的质量分数均为 1%(wt)。

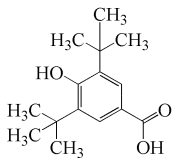


图 1 AO-e 结构式

Figure 1 Chemical structure of AO-e

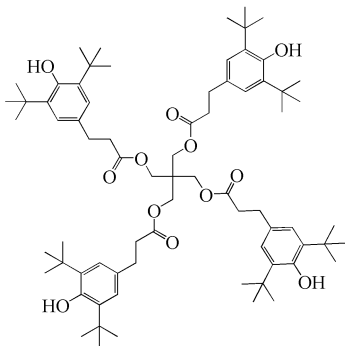


图 2 AO-1010 结构式

Figure 2 Chemical structure of AO-1010

1.2 受阻酚接枝异氰酸酯的制备

将 1.5g(0.006mol)的受阻酚抗氧化剂(AO-e)加入到盛有 50g(0.2mol)异氰酸酯的 100mL 三口瓶中, 60℃下搅拌反应 3h, 用甲苯—二正丁胺滴定法测定体系中 NCO 含量至 26.19%, 表明 AO-e 与异氰酸酯反应完全^[10], 结束反应, 静置保存。受阻酚抗氧化剂 AO-e 接枝异氰酸酯的反应示意图如图 3 所示。

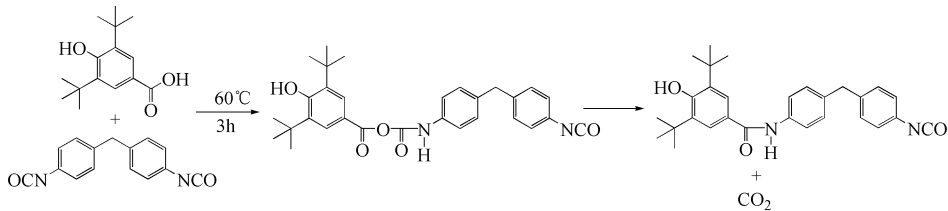


图 3 受阻酚抗氧化剂 AO-e 接枝异氰酸酯的反应示意图

Figure 3 Synthesis of AO-e grafted isocyanate

1.3 聚氨酯泡沫的制备

用高速搅拌机将由聚醚多元醇、催化剂等组成的“A”组分搅拌均匀(搅拌速度为 4000r/min, 搅拌时间为 40s), 然后迅速将精确计量的异氰酸酯(“B”组分, 分别为纯异氰酸酯、AO-e 接枝异氰酸酯、AO-1010 共混异氰酸酯)倒入 A 组分中, 以 4000r/min 的搅拌速度搅拌二者的混合液, 搅拌时间为 8s, 将搅拌好的液体倒入试模中, 室温熟化 24h 后脱模, 得到聚氨酯泡沫。

1.4 测试与表征

采用德国 Bruker 公司的 Avance III 400 核磁共振谱仪对聚氨酯泡沫进行结构表征,¹³C 的特征频率

为 100.38MHz。

干热老化和湿热老化根据 TJ/GW 115-2013《聚氨酯泡沫固化道床暂行技术条件》，干热老化实验采用热老化箱进行加速老化实验，热氧加速老化实验的条件为空气气氛，箱内温度 110℃，风速 0.5m/s。湿热老化在 80℃，95% RH 环境下进行。

力学性能测试前先将试样放入温度为 23℃±3℃，湿度为 50%±5% 的养护箱中养护 7 天。取出将试样裁成拉伸标准试件后，采用万能材料试验机进行力学性能试验，试验环境温度为：20℃±3℃，湿度为：50%±5%。

将聚氨酯泡沫试样断面用 GIKO IB-3 离子喷涂机喷 Pt 处理后，使用 JEOLS-6700F 场发射扫描电子显微镜观察，操作电压 5kV。

2 结果与讨论

2.1 核磁谱图分析

用固体核磁碳谱对聚氨酯泡沫、受阻酚抗氧剂 AO-e 和接枝受阻酚抗氧剂(AO-e)聚氨酯泡沫的结构进行表征，所得¹³C-NMR 谱图如图 4 所示。

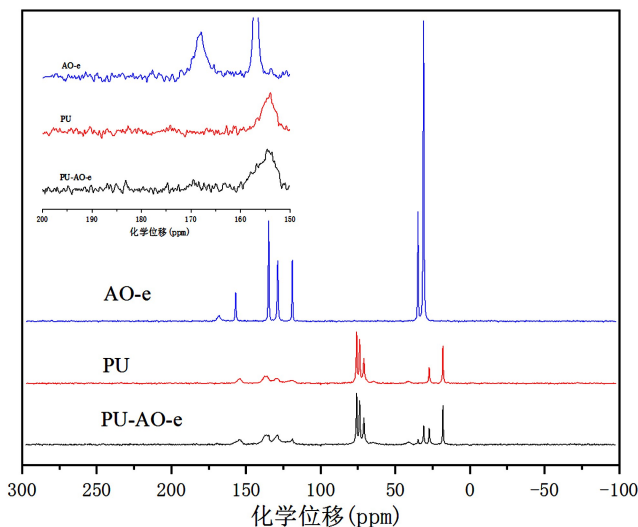


图 4 受阻酚抗氧剂 AO-e、聚氨酯泡沫和接枝受阻酚聚氨酯泡沫的固体核磁谱图

Figure 4 ¹³C-NMR of AO-e, PU and PU-AO-e

可以看出，AO-e 在 167.9 ppm 处存在羧基碳的化学位移，而接枝受阻酚抗氧剂(AO-e)聚氨酯泡沫的核磁谱图中仅检测到 31.3 ppm 和 33.8 ppm 处抗氧剂分子叔碳和甲基碳的化学位移，未能检测到 167.9 ppm 处羧基碳的化学位移，说明受阻酚 AO-e 已经成功接枝到聚氨酯分子链上。

2.2 抗氧化剂对湿热老化材料力学性能的影响

聚氨酯泡沫、接枝受阻酚抗氧剂(AO-e)聚氨酯泡沫和添加抗氧剂(AO-1010)的聚氨酯泡沫在 80℃ 条件的湿热条件下经历不同时间后的拉伸强度如图 5(A)所示。

在 80℃ 湿热老化高温条件下，老化初期的聚氨酯固化材料内部主要会发生两种类型的反应，一方面聚氨酯泡沫室温成型过程中未完全反应的多元醇和异氰酸酯进一步反应，另一方面外界环境中的水蒸气和聚氨酯中未反应的异氰酸酯反应生成酰胺键，共同提高了聚氨酯泡沫的交联程度，使聚氨酯泡沫的老化初期拉伸强度有所提高。从图 5(A)可以看出，接枝受阻酚抗氧剂(AO-e)聚氨酯泡沫的初始拉伸强度高于常规聚氨酯泡沫，这是由于该体系引入了带有刚性基团的受阻酚结构到聚氨酯主链上，提高了聚氨酯体系的硬段含量，因此提高了拉伸强度^[11]。

在湿热老化条件下,聚氨酯泡沫一方面受氧气的作用,而发生热氧降解,另一方面水分子会诱导材料发生水解,导致材料降解。由于受阻酚接枝到聚氨酯泡沫的分子链上,其在老化过程中不容易流失,可以较好地抑制聚氨酯泡沫的热氧降解,材料拉伸强度保持稳定。而随着老化时间的延长,由于水蒸气的抽提作用,添加型抗氧剂 AO-1010 逐渐被抽提流失,在后期老化过程中不能起到抑制聚氨酯泡沫热氧降解的作用,因此强度下降趋势与纯聚氨酯泡沫类似。

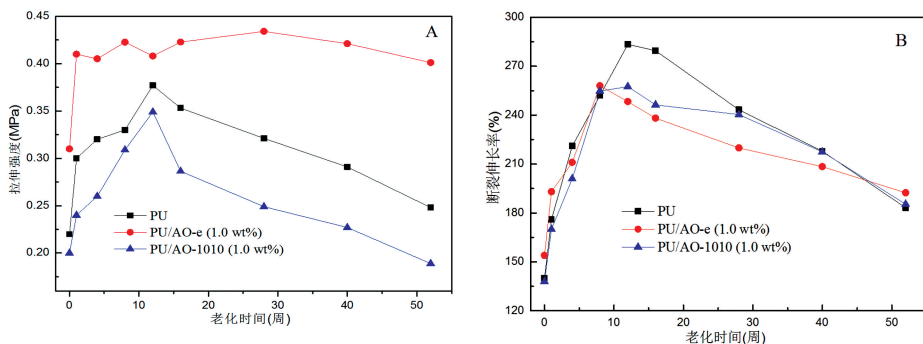


图 5 湿热老化不同时间聚氨酯泡沫的拉伸强度(A)和断裂伸长率(B)

Figure 5 Tensile strength (A) and elongation at break (B) of polyurethane materials at different times during hydrothermal aging

在湿热老化初期,水分子通过聚氨酯泡沫的泡孔逐渐扩散到材料内部,对聚氨酯泡沫起到增塑作用,聚氨酯体系的分子内氢键及分子间氢键作用减弱,因此聚氨酯材料断裂伸长率均有所提高,如图 5(B)所示。当老化时间超过 8 周后,接枝受阻酚抗氧剂(AO-e)聚氨酯泡沫其断裂伸长率下降的速率低于其它两种材料,这是因为接枝受阻酚抗氧剂是通过化学键合而固定在聚氨酯主链上的,基本没有迁移损失,可长期抑制材料热氧降解。而 AO-1010 在湿热老化过程中可能由于水分子的作用被逐步抽提出去,最终在聚氨酯泡沫中残留很少,抗氧化性能较弱。

2.3 抗氧剂对湿热老化材料微观形貌的影响

为了进一步分析聚氨酯泡沫老化后的微观形貌,用扫描电镜表征经过湿热老化后聚氨酯泡沫的泡孔结构,如图 6 所示。可以看出,聚氨酯泡沫经历湿热老化后,虽然部分较薄的泡孔壁有脱落现象出现(6A),但是泡沫棱脊在湿热老化过程中破损较少(6B),所以聚氨酯泡沫老化后仍有一定的强度。接枝受阻酚抗氧剂(AO-e)的聚氨酯泡沫的薄壁部分在老化过程中也有缺损,脱落的现象(6C),较未添加抗氧剂的聚氨酯泡沫的泡孔壁缺损程度小,其泡沫的棱脊在湿热老化过程中保持较好(6D),所以材料经历湿热老化后可以保持较高的拉伸强度。添加 AO-1010 的聚氨酯泡沫在湿热老化过程中,有部分泡孔壁出现降解(6E),泡沫棱脊有一定程度的降解,可以观察到其泡孔内壁有鳞片状物质(6F),这是由于 AO-1010 属于添加型抗氧剂,在湿热老化过程中逐渐被水分子抽提,迁移到聚氨酯泡沫的孔壁表面,所以其对聚氨酯泡沫的热氧老化降解没有明显作用。

2.4 抗氧剂对干热老化材料力学性能的影响

聚氨酯泡沫在 110℃鼓风环境下干热老化不同时间后其拉伸强度变化如图 7(A)所示。聚氨酯泡沫在室温固化成型过程中尚有部分多元醇和异氰酸酯并未能完全反应,在 110℃的高温条件下可促进多元醇与异氰酸酯进一步反应,提高了聚氨酯泡沫的交联度,从而在前 4 周的干热老化过程中拉伸强度有所上升。老化中期聚氨酯泡沫的强度变化不大,之后随着老化时间的延长,强度逐渐下降。由于接枝受阻酚到聚氨酯分子链上,使得体系硬段比例增加,提高了分子间氢键密度,因此接枝受阻酚抗氧剂(AO-e)聚氨酯材料的拉伸强度高于其它两种材料,老化 52 周后材料的拉伸强度仍可达到 0.32MPa,高于纯聚氨酯泡沫的初始强度。对比 3 条曲线可以看出,无论是接枝型还是添加型抗氧剂聚氨酯泡沫在老化 16 周之前的拉伸强度降低速率均低于纯聚氨酯泡沫,这是由于在老化过程中体系内的受阻酚抗氧剂

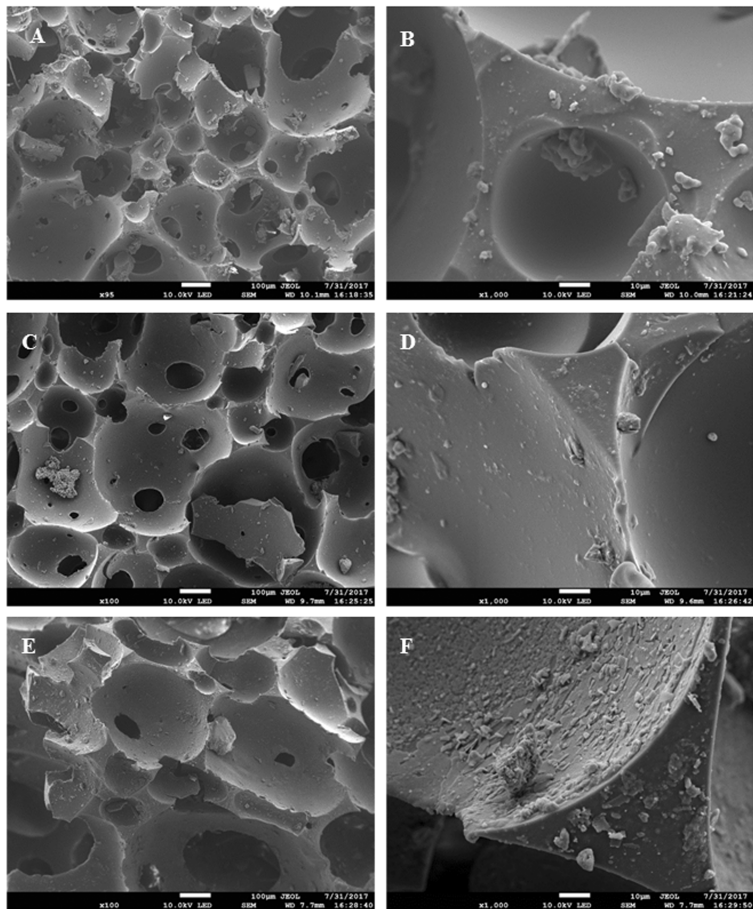


图 6 聚氨酯泡沫湿热老化后的 SEM 照片

Figure 6 SEM photograph of pure PU, PU/AO-e and PU/AO-1010 after hydrothermal aging

可以有效清除自由基,抑制材料降解,降低材料的老化速率。

对比聚氨酯泡沫在干热和湿热老化条件下不同老化时间材料的拉伸强度曲线可以看出,水蒸气对受阻酚的抽提作用明显大于热空气,在干热老化过程中添加型抗氧剂 AO-1010 也可以有效抑制聚氨酯泡沫的降解。

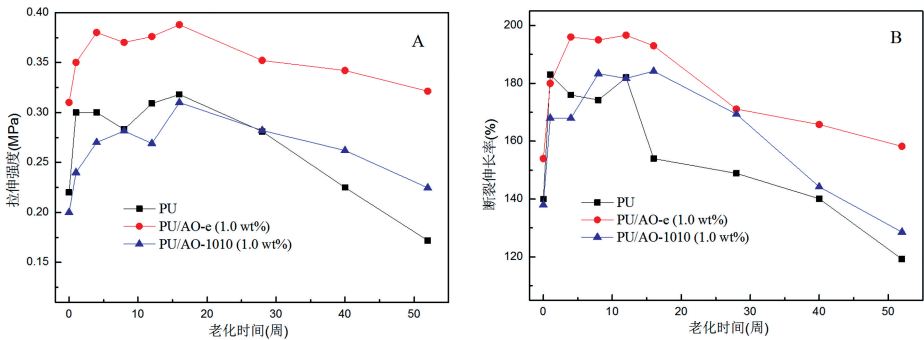


图 7 聚氨酯泡沫干热老化不同时间的拉伸强度(A)和断裂伸长率(B)

Figure 7 Tensile strength (A) and elongation at break (B) of polyurethane materials at different times during dry-heat aging

聚氨酯泡沫在 110℃ 条件下经历不同老化时间后材料的断裂伸长率如图 7(B)所示。纯聚氨酯泡沫在初期老化过程中泡沫的薄壁处容易被空气中的氧攻击而发生降解,产生缺陷,在拉伸过程中形成应力

集中点,导致断裂伸长率降低。而受阻酚抗氧剂可以捕捉降解生成的自由基,抑制材料降解,因此老化前期接枝受阻酚 AO-e 或添加 AO-1010 聚氨酯泡沫在老化过程中的断裂伸长率降低的速率明显滞后于纯聚氨酯泡沫。当老化时间超过 16 周后添加 AO-1010 聚氨酯泡沫的断裂伸长率也呈下降趋势,但接枝 AO-e 聚氨酯泡沫的抗氧剂具有不容易流失,抗氧效率更高的优势,因此断裂伸长率降低速率最低。

2.5 抗氧剂对干热老化材料微观形貌的影响

为了进一步研究抗氧剂接枝聚氨酯泡沫的干热老化微观形貌变化,采用扫描电子显微镜对两组聚氨酯泡沫干热老化 50 周后的微观形貌进行观察,如图 8 所示。

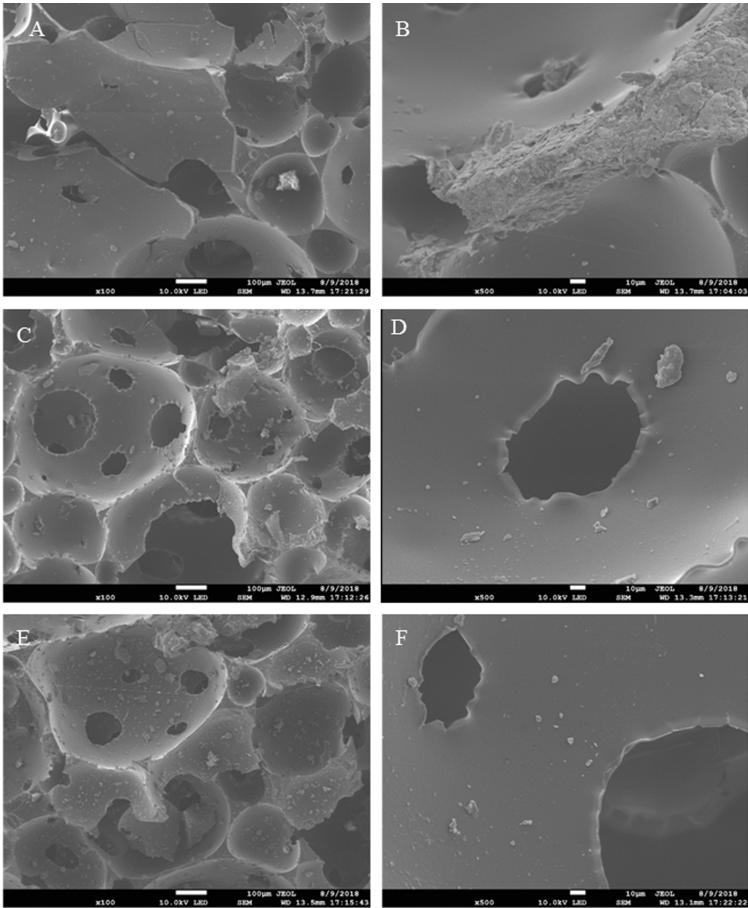


图 8 聚氨酯泡沫干热老化后的 SEM 照片

Figure 8 SEM photographs of pure PU,PU/AO-e and PU/AO-1010 after dry-heat aging

纯聚氨酯泡沫(8A 和 8B)在干热老化过程中泡孔上出现较大的裂缝,棱脊出现了明显的降解,所以在老化中后期材料的强度和断裂伸长率均明显降低。而接枝抗氧剂 AO-e 的聚氨酯泡沫(8C 和 8D)在老化过程中泡孔壁虽然也会在一定程度上被氧化,破坏,但未出现明显的裂纹,因此在受力拉伸过程中不容易出现应力集中点,材料的强度和断裂伸长率下降程度均较低。从图 8E 和 8F 中也可以看出,向聚氨酯泡沫中添加抗氧剂 AO-1010 后材料老化过程中泡孔壁被氧化破坏程度较大,且其中较薄的泡孔壁上出现了较多裂纹,导致材料在拉伸过程中强度和断裂伸长率下降明显。

3 结论

将末端带有羧基的受阻酚抗氧剂接枝到聚氨酯分子链上,所得接枝受阻酚抗氧剂聚氨酯泡沫在湿热和干热老化过程中材料的拉伸强度和断裂伸长率呈先上升后下降的趋势。与纯聚氨酯泡沫和添加型受

阻酚抗氧剂聚氨酯泡沫的老化对比试验结果表明:

(1) 湿热老化条件下, 由于水蒸气的抽提作用, 添加型受阻酚抗氧剂会逐渐迁移流失, 而接枝受阻酚抗氧剂不易迁移, 材料的长期抗氧化效率较高。老化 52 周后接枝受阻酚聚氨酯泡沫的强度仍可保持在 0.40MPa。

(2) 干热老化条件下, 相对于纯聚氨酯泡沫, 接枝受阻酚抗氧剂聚氨酯泡沫和添加型受阻酚抗氧剂聚氨酯泡沫的拉伸强度均有所保持。无论是接枝型还是添加型抗氧剂聚氨酯泡沫的强度降低速率均低于纯聚氨酯泡沫。

参考文献:

- [1] 刘厚钧. 聚氨酯弹性体手册. 北京: 化学工业出版社, 2012: 82~136.
- [2] Xue B, Ogata K, Toyota A. Polym Degrad Stabil, 2008, 93(2): 347~352.
- [3] Lei H, Huang G, Weng G. J Polym Sci Pol Phys, 2013, 52(1): 84~94.
- [4] Gao X, Meng X, Wang H, et al. Polym Degrad Stabil, 2008, 93(8): 1467~1471.
- [5] Liu Z, Liu Y, He N, et al. Chin J Polym Sci, 2014, 32(12): 1602~1609.
- [6] Manteghi A, Ahmadi S, Arabi H. Polymer, 2016, 104(11): 31~39.
- [7] Kasza G, Mosnáčková K, Nádor A, et al. Eur Polym J, 2015, 68(7): 609~617.
- [8] Manteghi A, Ahmadi S. Des Monomers Polym, 2016, 19(6): 569~576.
- [9] 董全霄, 谢永江, 郑新国, 李书明, 曾志, 刘竞. 塑料, 2018, 47(4): 63~65.
- [10] Pan J Q, Liu N C, Lau W W Y. Polym Degrad Stabil, 1998, 62(2): 315~322.
- [11] 谢富春, 郭福全. 弹性体, 2011, 21(2): 44~47.

Study on Anti-aging Properties of Grafted Hindered Phenol Polyurethane

LI Shu-ming¹, WANG Xi^{1,2}, DONG Quan-xiao^{1*}, XIE Yong-jiang¹, CHENG Guan-zhi¹,
LI Shao-qing¹, ZHANG Sheng²

(1. *Railway Engineering Research Institute, China Academy of Railway Sciences, Beijing 100081, China;*

2. *Beijing Key Laboratory of Advanced Functional Polymer Composites, Beijing University of
Chemical Technology, Beijing 100029, China*)

Abstract: The anti-aging properties of two kinds of room-temperature curing polyurethanes foams prepared by chemically grafting hindered phenolic antioxidants (3, 5-ditert-butyl-4-hydroxybenzoic acid) and physical blending of pentaerythritol tetrakis 3-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate were compared under hydrothermal and dry heat condition. The results show that the initial strength of polyurethane foam grafted hindered phenol antioxidant was 0.31MPa under the condition of hydrothermal aging, and the tensile strength of the material increased to 0.42MPa due to further cross-linking and curing under heating aging conditions after 1 week of aging, and the tensile strength reached 0.40MPa at the age of 52 weeks. The initial strength of the polyurethane foam grafted with hindered phenol antioxidant was 0.31MPa, while the tensile strength of the material reaches 0.38MPa after 4 weeks of aging under dry heat condition, and the tensile strength of the material reaches 0.32MPa after 52 weeks of aging. After 52 weeks of hydrothermal aging, the strength retention rate of the polyurethane foam was 129% with the phenolic antioxidants grafted while 90% with the traditional antioxidants added. The strength reduction rate of both grafted and physically blended polyurethane foams is lower than that of pure polyurethane foams without antioxidants and the anti-aging properties of polyurethane foams grafted with hindered phenol antioxidants was improved significantly.

Key words: Polyurethane; Hindered phenol; Grafting; Anti-aging