

DOI:10.3969/j.issn.1672-1144.2022.01.018

浇注型聚氨酯弹性体水热老化性能 及使用寿命研究

张凡¹, 张一帆², 徐进¹, 张瑞杰¹, 孙宝龙¹, 陈建港¹, 张慧莉¹

(1. 西北农林科技大学 水利与建筑工程学院, 陕西 杨凌 712100;

2. 四川奥思特边坡防护工程有限公司, 四川 成都 610000)

摘要: 弹性体材料已广泛用于建筑和交通等领域,其安全使用寿命问题变得至关重要。制备一种新型的浇注型聚氨酯弹性体(CPUE),采用AI-7000M伺服控制拉力试验机进行单轴拉伸试验,测定不同水热老化温度下CPUE材料的力学性能变化,并评估其使用寿命。结果表明,水热60℃时,CPUE材料老化时间增加,定伸10%强度、拉伸强度和断裂伸长率呈现出先增加后减小的变化趋势。水热80℃时,CPUE材料老化时间增加,断裂伸长率逐渐增大,定伸10%强度、拉伸强度呈减小趋势。水热温度100℃时,CPUE材料的老化时间增加,其各项力学性能快速降低。以拉伸强度作为评价指标,根据阿累尼乌斯方程预测CPUE材料性能保持率为90%和80%时,使用寿命分别为16 856 h和26 284 h,符合相关标准。

关键词: 浇注型聚氨酯弹性体;寿命预测;水热老化;阿累尼乌斯方程

中图分类号: TQ334.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-1144(2022)01-0114-06

Hydrothermal Ageing Properties and Service Life of Casting Polyurethane Elastomer

ZHANG Fan¹, ZHANG Yifan², XU Jin¹, ZHANG Ruijie¹, SUN Baolong¹, CHEN Jiangang¹, ZHANG Huili¹

(1. College of Water Resources and Architectural Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2. Sichuan OST Slope Protection Engineering Co., Ltd., Chengdu, Sichuan 610000, China)

Abstract: Elastomer materials have been widely used in construction and transport fields. The issue of safe service life of elastomer materials has become crucial. A new type of casting polyurethane elastomer (CPUE) was prepared. The uniaxial tensile test was carried out with AI-7000M servo-controlled tensile testing machine to determine the mechanical properties of CPUE material at different hydrothermal ageing temperatures, and evaluate its service life. The results show that, with the ageing time of CPUE material increasing, when the hydrothermal temperature was 60 °C, strength at a given 10% elongation, tensile strength, and elongation at break of the material showed a trend of increasing first and decreasing later. When the hydrothermal temperature was 80 °C, the ageing time and elongation at break gradually increased, while strength at a given 10% elongation, tensile strength decreased. When the hydrothermal temperatures reached 100°C, the ageing time of CPUE material increases the mechanical properties of CPUE material reduced rapidly. Taking tensile strength as an evaluation index, the service life of the CPUE material is predicted to be 16 856 h and 26 284 h when the material property retention rate is 90% and 80% according to the Arrhenius equation, which agree with the related standards.

Keywords: casting polyurethane elastomer; life prediction; hydrothermal ageing; Arrhenius equation

收稿日期:2021-10-16

修稿日期:2021-11-20

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFC0504703;2016YFE0203400);陕西省科技统筹创新工程计划项目(2013KTDZ03-03-01)

作者简介:张凡(1996—),男,硕士研究生,研究方向为高分子材料老化性能。E-mail:zf195072962002@163.com

通讯作者:张慧莉(1969—),女,研究员,主要从事土工材料、建筑材料、高分子建筑材料、高分子工程材料、高性能混凝土等方向的教学和科研工作。E-mail:huilizhang163@163.com

随着现代工程建设行业的快速发展,越来越需要具有优越力学性能的材料,在工程应用中,轻质、弹性、吸能和耐久性好的聚合物材料的研发和应用具有重要意义。聚氨酯材料具有优异的机械性能、成本低等优点,被广泛使用在各个领域中,如交通^[1-3]、建筑^[4-6]、汽车^[7-8]、国防^[9]、航空航天^[10]、医疗^[11-12]等行业领域,同时在这些领域都取得了很大成就。浇注型聚氨酯弹性体(CPUE)材料作为聚氨酯弹性体材料的一大分支,其性能介于普通橡胶和坚硬塑料之间^[13-14],既有塑料的高强度,又有橡胶的弹性和韧性^[15]。

国内外目前已有的研究中,Boubakri 等^[16]利用盛满蒸馏水的容器将试验试样完全浸泡,设定水温为 70℃,以研究聚氨酯材料的湿热老化性能。结果表明老化后的材料整体力学性能都有下降,特别是高应变条件下对材料力学性能的影响十分显著。翟丽等^[17]采用小分子醇扩链剂、低聚物多元醇和二苯基甲烷二异氰酸酯等原料合成了聚氨酯弹性体材料,并将制备好的材料放置在温度为 100℃ 的水中浸泡 7 d 和 14 d,然后测定其力学性能。结果发现 PCDL 型聚氨酯弹性体的耐久性能最为出色,适合在湿热的环境下使用。孙浩等^[18]通过半预聚物法合成了一系列结构不同的聚氨酯弹性体,同时对聚氨酯弹性体试样进行 60℃、90℃ 恒温水浴浸泡 1~3 d 后测量弹性体材料的力学性能变化,得出三羟甲基丙烷和扩链剂选用 1,4-丁二醇同时使用,且质量比为 8:2 时,可以得到耐水性和力学性能较好的弹性体材料。Rosu 等^[19]研究热老化对聚氨酯弹性体机械性能的影响。选用 6 种聚氨酯弹性体材料,开展了温度为 40℃、70℃、100℃ 和 130℃,老化 200 h 的热老化试验,以研究材料的结构力学性能。发现随着温度的升高和老化时间增加,聚氨酯的破坏速度加快。结合国内外对聚氨酯弹性体的研究进展,这种高分子材料对湿热因素的破坏比较敏感,在水、氧气和热的作用下,材料容易发生老化变质或水解。随着老化时间的增加,材料分子链水解断裂,其老化速度加快,严重的影响了材料安全使用寿命。因此,在实际工程应用中,材料的使用寿命的问题变得极其重要,采用合理的方法推算材料的使用寿命有重要意义。

本研究通过开展特定温度下 CPUE 材料的水热老化试验,分析试验老化后材料的拉伸强度、定伸 10% 强度、断裂伸长率和硬度等性能的变化规律。选定拉伸强度作为推求使用寿命的评价指标并利用

阿累尼乌斯(Arrhenius)方程推算材料的使用寿命,为 CPUE 材料在实际工程中的应用提供了理论支撑。

1 试验材料及方法

1.1 CPUE 材料合成

预聚体合成:选乙二醇(EG)起始,牌号为 2202 的聚己内酯多元醇,质量份数 100,然后在 120℃ 的高温下脱水 2 h。聚己内酯多元醇室温冷却到 75℃,取质量份数 52,纯 MDI 和液化 MDI 质量比 8:1 比例的混合料与冷却后的聚己内酯多元醇混合,加热至 80℃,均匀搅拌,真空条件下反应 4 h。最后取出预聚体密封保存待用。

弹性体合成:称取适量预聚体,加入 25.5 质量份数的扩链剂 1,4-丁二醇,温度加热至 110℃,匀速均匀搅拌,浇注到 100℃ 的模具中,之后将模具温度升至 120℃,保持温度 72 h,降低模具温度至室温后拆模,在空气中熟化 15 d,制备的 CPUE 样品厚度为 3 mm。

1.2 试验仪器

AI-7000M 伺服控制电脑系统拉力试验机;GT-313-A 桌上型厚度计;CP-25 冲片机;LX-A 硬度计;东莞市鼎耀机械设备科技有限公司生产的电热鼓风干燥箱;天津市泰斯特仪器有限公司生产的电子万用电炉。

1.3 水热老化试验

参考《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能测定》^[20](GB/T 528—2009)和《硫化橡胶湿热老化试验方法》^[21](GB/T 15905—1999),将制备的 CPUE 样品裁切成 1 型哑铃状试样,并放入盛满水的容器内,试样完全浸泡在水温为 60℃、80℃ 和 100℃ 的水中,每个水温下分别放置 9 个哑铃状试样。设定老化时间为 60 h、120 h 和 180 h,达到设定老化时间后取出 3 个试样,在试验环境下调节 24 h 后测定其性能,并与未老化(参照组)进行对比。

1.4 性能测试

按照规范^[20],采用拉力试验机对 1 型哑铃状试样的拉伸强度、定伸 10% 强度和断裂伸长率进行测定。试验机夹持器的拉伸移动速度控制在 500 mm/min ± 50 mm/min,试验环境温度 23℃ ± 2℃,相对湿度为 50% ± 5%,每组三个试样,测量结果取平均值。按照《硫化橡胶邵尔 A 硬度试验方法》^[22](GB/T 531—1999),使用 LX-A 硬度计对试样硬度进行测试。

2 结果与讨论

2.1 CPUE 材料老化形貌

CPUE 材料在老化过程中,由于材料的配方不同,使用条件不同,因此会产生各种不同的老化破坏现象。材料在使用时间过长后,一般都会出现颜色

变淡,失去初期的鲜艳光泽。研究材料的老化时,应该先注意它的形貌变化,从现象入手,深入揭示老化后其他性能的变化,从而认识和掌握这种材料的老化变化规律。在特定水热温度下,不同老化时间试样的形貌变化见图 1。



图 1 试样老化后的形貌(从左至右老化时间为 60 h、120 h 和 180 h)

CPUE 材料在使用时,难免受到水、氧气、热等环境因素的影响而发生不同程度的老化现象,材料的形貌和性能产生较大的影响。从图 1 可以看出,水热温度相同时,随着老化时间的延长,CPUE 试样的颜色逐渐加深。水热温度为 60°C 时,观察到随着老化时间增大,试样的颜色产生了轻微变化;水热温度为 80°C 和 100°C 时,CPUE 试样的形貌变化最为强烈,老化时间增加试样的颜色逐渐由浅黄色变为深褐色,表面变得越来越粗糙,材料发生老化。不同温度下的水热老化试验对各组试样形貌均产生了不同程度的影响,水热温度越高,老化时间越长,材料形貌的影响越严重。试样颜色的变化主要是因为 CPUE 材料发生了水解。

2.2 CPUE 材料拉伸性能变化

图 2、图 3 分别为三种不同水热老化温度条件下试样拉伸强度、定伸 10% 强度和断裂伸长率随老化时间变化的曲线。

拉伸强度是反应 CPUE 材料使用性能的重要指标,定伸强度能较好的反应材料弹性变形,断裂伸长率是表征材料变形性能的一个指标。观察图 2 和图 3 可知,CPUE 材料在不同水热温度条件下,材料的拉伸强度、定伸 10% 强度和断裂伸长率随着老化时

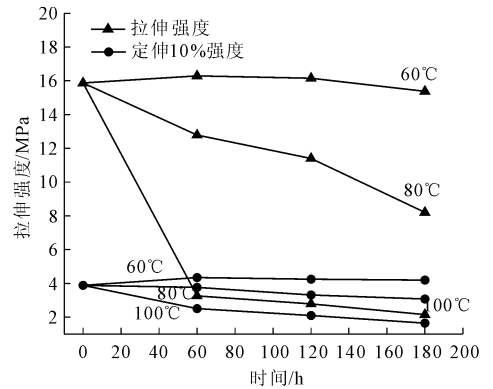


图 2 拉伸强度和定伸 10% 强度随老化时间的变化曲线

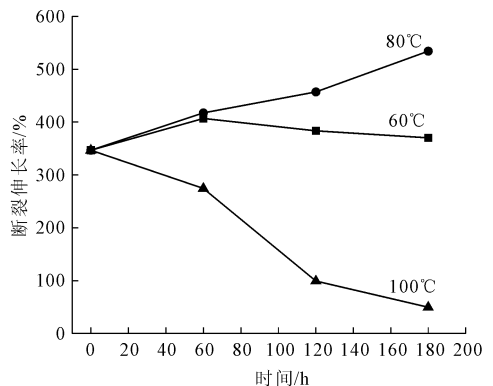


图 3 断裂伸长率随老化时间的变化曲线

间的增加出现不同的变化趋势。水热温度为 60℃ 时,随着老化时间的增加,材料的拉伸强度、定伸 10% 强度和断裂伸长率呈现出起伏变化的状态,且变化比较缓慢。主要原因是水热温度为 60℃ 时,水热温度较低,老化初期水解反应比较缓慢,CPUE 材料在老化过程以交联为主,交联密度增加,使得材料内部作用力进一步增强,分子量增加,分子链长度增加,其拉伸强度、定伸 10% 强度和断裂伸长率逐渐增加。之后随着老化时间的延长,材料水解速度加快,分子链发生断裂,材料内部作用力削弱,分子量降低,其拉伸强度、定伸 10% 强度和断裂伸长率进入减小阶段。水热温度为 80℃ 时,随着老化时间的增加,CPUE 材料的拉伸强度和定伸 10% 强度逐渐降低,断裂伸长率逐渐增大。原因主要是水热温度为 80℃ 时,材料分子量增加,软段碳链长度增加,分子链更加柔顺,硬段含量减小,导致内部作用力降低,材料断裂伸长率增加,拉伸强度和定伸 10% 强度降低。水热温度为 100℃ 时,随着老化时间的增加,CPUE 材料的拉伸强度、定伸 10% 强度和断裂伸长率逐渐降低。这是因为水热温度为 100℃ 时,随着老化时间的延长,材料的老化过程以分子链断链为主,交联密度降低,分子量减小,其拉伸强度、定伸 10% 强度和断裂伸长率逐渐降低,呈减小趋势。水热温度越高,CPUE 材料的老化速度越快,拉伸强度变化较大。当水热温度为 100℃ 时,随着老化时间的延长,CPUE 材料中的酯基快速水解生成大量羧酸,使得酸浓度增加并滞留在材料中,加速了水解速度,引起大量分子链断裂,分子量迅速降低,拉伸强度和断裂伸长率快速降低。

2.3 CPUE 材料硬度变化

硬度是 CPUE 材料的基本力学性能之一,所以硬度测试是材料常用的测试项目,能间接的反应材料弹性模量的大小,测试的硬度越大,说明材料的弹性模量越大。不同老化温度条件下,试样硬度随老化时间的变化规律如表 1 所示。

表 1 硬度测试表

水热老化温度/℃	老化时间/h	未老化(HA)	调节 24 h 后(HA)
60	60	93	92
	120	93	92
	180	93	92
80	60	93	90
	120	93	90
	180	93	90
100	60	93	82
	120	93	82
	180	93	80

由表 1 可以看出,水热温度为 60℃ 和 80℃ 时,CPUE 材料的硬度缓慢降低,老化 60 h 后硬度分别降低了 1.08% 和 3.23%,随着老化时间的增加,硬度没有明显的变化。水热温度为 100℃ 时,CPUE 材料硬度出现较大幅度的减小,老化 60 h 后硬度降低了 11.83%,之后老化时间增加,硬度几乎无大幅变化。水热老化条件下,随着老化试验的进行,材料的分子链在氧气、热和水的共同作用下不断的发生着断链,其内聚能逐渐降低,分子间作用力减小,在外力作用下,老化后的 CPUE 材料更加容易发生变形,材料的硬度呈现出减小的趋势。水热温度越高,硬度的损失越大。

2.4 CPUE 材料寿命预测

加速老化预测法是在老化机理相同的情况下,用劣化条件(例如热老化、湿热老化)下的力学性能(如拉伸强度、断裂伸长率等)随着时间变化的关系外推正常条件下性能变化,预测材料寿命。Arrhenius(阿累尼乌斯)方程运用到图线外推法是目前较为有效的办法,同时依据《硫化橡胶或热塑性橡胶应用阿累尼乌斯图推算寿命和最高使用温度》^[23](GB/T 20028—2005),计算方程系数,得到寿命温度的关系曲线,推求在正常使用温度下的材料寿命。

在一般情况下,以原始性能值降低至 50% 为临界失效值。结合实际工程需要,为了提高材料在工程应用时的安全性和可靠性,将临界失效值提高到损失 10% 和 20% 两种作为使用上限,以材料的性能保持率降低至 90% 和 80% 为临界点。根据各组水热老化试验结果,选定 CPUE 材料的拉伸强度指标的变化进行寿命预测。由图 2 可知 CPUE 材料拉伸强度的性能保持率降低至 90% 和 80% 时水热温度和老化时间的关系,见表 2。

表 2 不同老化温度下 CPUE 材料拉伸强度保持率

水热温度/℃	临界时间点/h	性能保持率/%
60	231	89.99
80	23	90.01
100	4	90.00
60	390	80.01
80	65	80.04
100	9	80.07

运用 Arrhenius 方程对材料的寿命进行预测的依据是在一定温度范围内,老化的反应机理不变,材料的性能和老化时间可以用式(1)表示:

$$\frac{P_t}{P_0} = e^{-kt} \quad (1)$$

其中: P_t 为试样老化 t 时间的性能; P_0 为试样未老化的性能; k 为反应速率常数, min^{-1} ; t 为老化时间, h。

对等式(1) 两边取以 10 为底的对数可以得到:

$$\lg \frac{P_t}{P_0} = \frac{-kt}{2.303} \quad (2)$$

温度升高时, 高分子材料化学反应的速率会加快, 其中温度与反应速率的关系可以用 Arrhenius 方程式表示:

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (3)$$

其中: k 为反应速率常数, min^{-1} ; A 为指前因子, min^{-1} ; E 为活化能, J/mol ; R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为老化温度, 以热力学温度表示 K。

将式(3) 代入式(2) 中, 同时取常用对数可得:

$$\lg t = \lg \frac{2.303 \lg \frac{P_t}{P_0}}{A} + \frac{E}{2.303R} \times \frac{1}{T} \quad (4)$$

$$\text{令 } a = \lg \frac{2.303 \lg \frac{P_t}{P_0}}{A}, b = \frac{E}{2.303R}, \text{ 代入式(4) 中}$$

可得:

$$\lg t = a + b \times \frac{1}{T} \quad (5)$$

其中: a 、 b 均为常数。

将表 2 数据代入式(5) 分别进行曲线拟合, 拟合结果如图 4 所示。两条拟合曲线的相关系数 R^2 皆为 0.99, 拟合 $\lg t - T^{-1}$ 的关系式如表 2 所示。

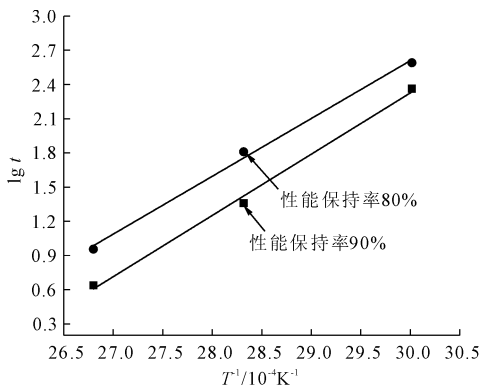


图 4 $\lg t - T^{-1}$ 的线性拟合图

表 3 不同拉伸强度保持率下的寿命方程

性能保持率/%	寿命方程
90	$\lg t = 5371.1 / (T + 273.15) - 13.788$
80	$\lg t = 5069.4 / (T + 273.15) - 12.6$

本研究做的水热老化试验, 涉及到耐水解性能, 相较于热空气老化试验更为接近实际。材料在正常

使用温度下寿命的推导可以采用本试验的数据结果。CPUE 材料的性能保持率降低至 90%, 同时材料服役环境中的平均温度为 25°C , 由寿命方程预测得到材料的寿命为 16 856 h; CPUE 材料的性能保持率降低至 80%, 材料服役环境中的平均温度为 25°C , 根据寿命方程预测得到材料的寿命为 26 284 h。

3 结 论

(1) 水热温度相同, 随着老化时间的增加, CPUE 材料的颜色逐渐加深。水热温度为 100°C 时, 材料颜色由浅黄色变为深褐色, 表面变得越来越粗糙, 材料发生老化, 其颜色的变化主要是因为发生了水解。

(2) 水热温度为 60°C 时, CPUE 材料拉伸强度、定伸 10% 强度和断裂伸长率随老化时间增加呈现先增后减的变化趋势。水热温度为 80°C 时, 随着老化时间增加 CPUE 材料断裂伸长率逐渐增加, 拉伸强度和定伸 10% 强度始终处于下降趋势, 主要原因是分子量增加, 软段碳链长度增加, 分子链更加柔顺, 硬段含量减小, 使得材料内部作用力降低。水热温度为 100°C 时, 随着老化时间的增加, CPUE 材料的各项力学性能降低较快。

(3) 不同水热温度条件下, CPUE 材料的硬度随着老化时间的增加呈现出减小趋势, 水热温度越高, 硬度减小的速度越快。

(4) 以拉伸强度作为评价指标, 建立材料温度和寿命之间的 Arrhenius 方程, 对 CPUE 材料的使用寿命进行了预测。

参考文献:

- [1] Cong L, Yang F, Guo G H, et al. The use of polyurethane for asphalt pavement engineering applications: a state-of-the-art review[J]. Construction and Building Materials, 2019, 225(C): 1021-1025.
- [2] Cai X P, Zhong Y L, Hao X C, et al. Dynamic behavior of a polyurethane foam solidified ballasted track in a heavy haul railway tunnel[J]. Advances in Structural Engineering, 2019, 22(3): 751-764.
- [3] 汪智慧, 张雨浓, 余小康, 等. 四季越野滑雪隧道建设围岩保温措施研究[J]. 水利与建筑工程学报, 2019, 17(3): 177-180, 198.
- [4] Ma A, Tz A, Dpt A, et al. Geometrically modified auxetic polyurethane foams and their potential application in impact mitigation of masonry structures[J]. Construction and Building Materials, 2021, 311.

- [5] Yakovlev S N, Mazurin V L. Vibroisolating properties of polyurethane elastomeric materials, used in construction [J]. Magazine of Civil Engineering, 2017, 74(6):53-60.
- [6] 纪麟,张恒,于美明. 表面改性橡胶水泥砂浆的力学性能试验研究[J]. 水利与建筑工程学报, 2017, 15(3):183-187.
- [7] Ratiu S A, Zgaverdea A C. The potential of using bio plastic materials in automotive applications[J]. Materiale Plastice, 2019, 56(4):901-909.
- [8] Zhou P, Elmar Beeh, Michael Kriescher, et al. Experimental comparison of energy absorption characteristics of polyurethane foam-filled magnesium and steel beams in bending[J]. International Journal of Impact Engineering, 2016, 93:76-87.
- [9] Hui B, Ye L. Polyurethane-imide-polyhedral oligomeric silsesquioxane hybrid nano-composites [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 136(6):2383-2396.
- [10] Liu J, Li Z, Zhang L W, et al. Degradation behavior and mechanism of polyurethane coating for aerospace application under atmospheric conditions in South China Sea[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 136(C):105310.
- [11] Marcano Aracelys, Fatyeyeva Kateryna, Koun Malys, et al. Enhanced water and oxygen barrier performance of flexible polyurethane membranes for biomedical application[J]. Journal of Biomedical Materials Research. Part A, 2021, 110(1):105-112.
- [12] Saravana Kumar Jaganathan, Mohan Prasath Mani, Manikandan Ayyar, et al. Engineered electrospun polyurethane and castor oil nanocomposite scaffolds for cardiovascular applications [J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(18):10673-10685.
- [13] 王媛,亢茂青,赵雨花,等. 含硫二醇扩链剂合成聚氨酯弹性体的应用研究[J]. 聚氨酯工业, 2018, 33(3):24-26,38.
- [14] 杨舒逸,金怀洋,高山俊,等. 热塑性聚氨酯弹性体改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(6):138-142.
- [15] 张敏,韩俊文,翁云宣,等. 高填量疏水型 Al_2O_3/TPU 防腐蚀可剥离膜的制备及耐腐蚀性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(5):143-149.
- [16] Boubakri A, Elleuch K, Guermazi N, et al. Investigations on hygrothermal aging of thermoplastic polyurethane material [J]. Materials and Design, 2009, 30(10):3958-3965.
- [17] 翟丽,王功海,彭威,等. MDI型聚氨酯弹性体湿热性能研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2018, 16(3):72-75.
- [18] 孙浩,李廷廷,于向伟,等. 聚氨酯弹性体力学及防水性能研究[J]. 热固性树脂, 2020, 35(6):15-19.
- [19] Rosu Liliana, Varganici Cristian Dragos, Rosu Dan, et al. Effect of thermal aging on the physico-chemical and optical properties of poly(ester urethane) elastomers designed for passive damping (pads) of the railway [J]. Polymers, 2021, 13(2):192.
- [20] 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能测定:GB/T 528—2009[S]. 北京:中国标准出版社, 2009.
- [21] 硫化橡胶湿热老化试验方法:GB/T 15905—1999[S]. 北京:中国标准出版社, 1999.
- [22] 硫化橡胶邵尔 A 硬度试验方法:GB/T 531—1999[S]. 北京:中国标准出版社, 1999.
- [23] 硫化橡胶或热塑性橡胶应用阿累尼乌斯图推算寿命和最高使用温度:GB/T 20028—2005[S]. 北京:中国标准出版社, 2005.