http://pmse.scu.edu.cn

聚四氢呋喃醚二醇相对分子质量对聚氨酯耐辐照性能的影响

杨 雪[1,2]，王 轩[3]，聂 敏[4]

(1. 海军工程大学 振动与噪声研究所，湖北 武汉 430033；2. 船舶振动噪声重点实验室，湖北 武汉 430033；3. 海军工程大学 理学院，湖北 武汉 430033；4. 四川大学高分子研究所 高分子材料工程国家重点实验室，四川 成都 610065)

摘要：文中针对聚氨酯(PU)软段耐辐照性能差制约其在高能辐照领域的应用，采用不同相对分子质量的聚四氢呋喃醚二醇合成了一系列PU材料，研究了其辐照前后的结构和性能。结果表明，当多元醇相对分子质量为650时，软段排列紧密，可有效抵抗电子辐照对材料的损伤，因而辐照后PU的力学性能保持完好。随着多元醇相对分子质量增加至1000，软段尺寸变大，辐照后PU易发生氧化降解，PU的力学性能显著下降。当多元醇的相对分子质量进一步增加，软段内分子链超过其临界缠结长度，分子链相互缠结，可在一定程度上抑制软段对辐射的阻抗作用，辐照后样品的力学性能可保持原始样品的70%。

关键词：聚氨酯；高能辐照；氧化降解；力学性能

中图分类号：TQ323.8 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555(2023)12-0052-06

聚氨酯(PU)具有软硬段结构可调，综合性能优异的特点，广泛应用于国防军工和高新技术领域。但当PU应用于γ射线、电子束等高能辐射环境时，材料内分子链会发生断裂、降解，其力学性能显著降低，使用寿命缩短[1]。近年来，PU的耐辐照性能已有较大提高，但远低于核工业、航天航空等高能辐照环境的要求(>200 kGy)，因此亟需进一步提高PU的抗辐射损伤能力[2,3]。

目前，改善高分子材料耐辐照性能的主要途径是加入具有自由基清除能力的功能填料以抑制和消除聚合物基体的氧化损伤[4]。Martínez-Morlanes证实当碳纳米管浓度增加时，伽马辐照过程产生的自由基数量减少，高分子材料的耐辐照性可显著提升[5]。Ganguly将聚吡咯/石墨烯/氧化铁纳米颗粒复合涂层涂覆到聚丙烯膜表面，使该薄膜具有了优异的应变敏感性和抗辐射性能[6]。Lv等以聚多巴胺纳米颗粒为自由基捕捉剂来抑制辐照过程中PU自由基的形成，显著提高了PU的耐辐照性能[7]。但这种添加型改性技术存在与聚合物基体相容性差、均匀分散困难等问题，且功能填料的大量引入也会改变PU本身所具有的优异断裂伸长率和抗撕裂性等性能。

高分子材料耐辐照性能强烈依赖于其化学组成和链段聚集结构[8]。黄玮等研究了电子束作用下聚醚型PU的辐射效应，结果表明在辐照过程中相较于硬段部分，软段部分更易发生辐照氧化降解[9]。Shintani等也证实聚四氢呋喃型PU在γ射线辐照后，软段降解比例高达80%，而硬段部分仅轻微降解[10]。可见，优化软段的辐照降解性能是改善PU材料耐辐照性能的关键。据此，本文通过调控聚四氢呋喃醚二醇分子链合成了一系列聚醚型PU，研究了多元醇相对分子质量对PU材料辐照性能的影响，以期为抗辐射损伤PU的制备提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

1，5萘二异氰酸酯(NDI)：分析纯，湖北日升昌新材料科技有限公司；丁二醇(BDO)：分析纯，武汉

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0227
收稿日期：2023-01-04
基金项目：船舶振动噪声重点实验室基金(6142204200604)
通讯联系人：聂敏，主要从事高分子加工新技术、材料结构与性能研究，E-mail: poly.nie@gmail.com

祥久通生物科技有限公司;不同相对分子质量的聚四氢呋喃醚二醇(PTMG650, PTMG1000, PTMG2000, PTMG3000):分析纯,南通丰润石油化工有限公司。

1.2 样品制备

采用异氰酸酯/聚合物多元醇/扩链剂摩尔比为2:1:1,合成聚氨酯弹性体材料。首先将聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)加入单口烧瓶中,于100~110 ℃,0.05 MPa的真空度下脱水处理3~4 h,然后降温至40~45 ℃,缓慢滴加到计量的通氮气保护、装有NDI的三口烧瓶中,控制搅拌速度为300 r/min,缓慢升温至60~65 ℃,保温反应2.5~3 h,最后经真空脱泡、降温、转移并密封保存处理,得到NDI-聚氨酯预聚物。

称取计量的NDI-聚氨酯预聚物置于三口烧瓶中并通氮气保护,控制搅拌速度为200 r/min,温度为70~72 ℃。待预聚物完全成流状溶液时,提高转速至400 r/min,此时迅速加入计量的经分子筛脱水处理的BDO扩链剂,控制搅拌时间为30~40 s,然后将混合物进行真空除泡处理,时间为50~60 s,最后迅速将混合物浇注至环境温度为100 ℃的标准模具中成型,并在100 ℃熟化处理24 h,脱模并冷却7 d后得到聚氨酯弹性体材料。

1.3 辐照处理

将脱模得到的PU片材裁成10 cm×10 cm的矩形,利用1.0 MeV电子加速器(VF-ProAcc-10/20,山东蓝孚高能物理技术股份有限公司)在室温对PU材料进行电子束辐照处理。辐照剂量为1000 kGy,辐照剂量速率为5.1 kGy/min。电子束辐照处理后,将样品置于干燥器内保持至少24 h,再进行性能测试。

1.4 测试与表征

1.4.1 *差示扫描量热分析*:采用TA-Q20型差示扫描量热仪(DSC,美国TA公司),在氮气保护下(流速40 mL/min),以10 ℃/min的速率从40 ℃升温至150 ℃,分析辐照前和辐照后PU样品的热行为。

1.4.2 *红外光谱分析*:采用美国Thermo Scientific公司Nicolet 6700型红外光谱仪(FT-IR)在衰减全反射模式下得到辐照前后PU样品的红外光谱。扫描范围为650~4000 cm^{-1},分辨率为4 cm^{-1},扫描次数为32次。将样品用切片机切成1 mm厚的薄片,夹持到衰减全反射附件上进行分析。

1.4.3 *热失重分析*:采用美国Thermo Scientific公司Q50热失重分析仪(TG)研究辐照前后PU样品的热稳定性。样品测试温度范围为20~600 ℃,升温速率10 ℃/min,使用氮气保护,流速为40 mL/min。

1.4.4 *形貌表征*:辐照前和辐照后的PU样品喷金后,采用Inspect F型(FEI)扫描电镜观察其表面形貌,加速电压为20 kV。

1.4.5 *拉伸性能测试*:参照国标GBT528-2009对硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力-应变性能的测定,将辐照前后的PU片材按2型试样标准,截取成哑铃型样品,在室温采用DWD-10 kN型拉伸测试机(四川德祥科创仪器有限公司)测试其力学性能。拉伸速率为50 mm/min,每个样品至少测试10次并取平均值。

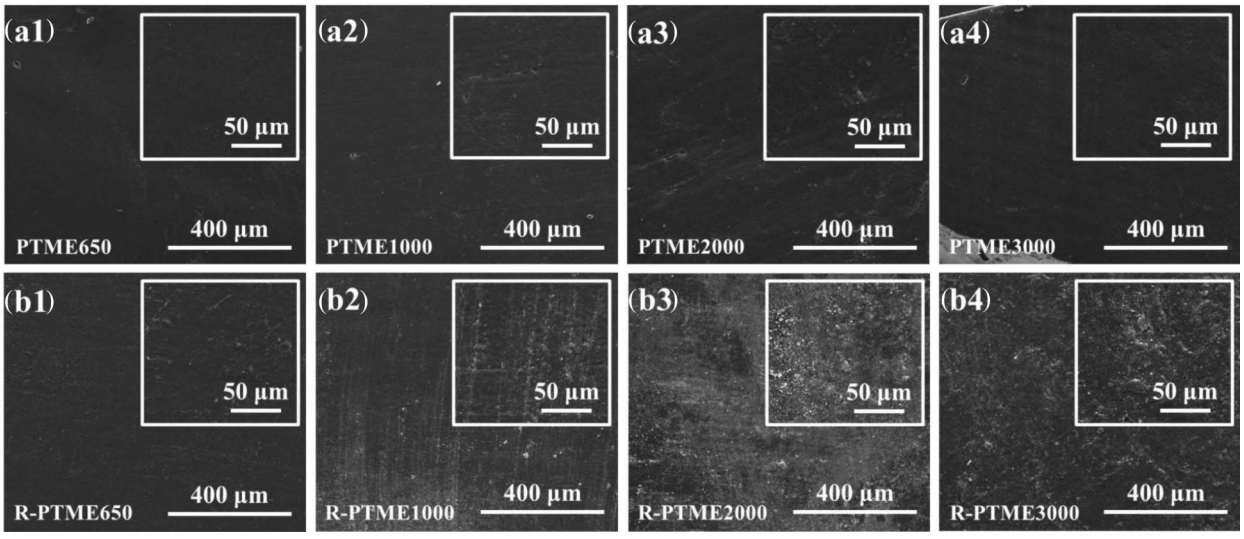


Fig. 1 SEM images of PU with different molecular structure (a)before and (b)after radiation. The insets were the high-resolution versions of the corresponding samples

2 结果与讨论

2.1 辐照对含不同多元醇PU结构的影响

Fig.1是不同相对分子质量多元醇PU辐照前后的表面形貌。如图所示，辐照前所有样品表面光滑、无缺陷。经辐照处理后，样品表面形貌发生了较大变化。对于含低分子量的PTME650而言，电子束辐照未对材料表面造成破坏，其表面依然光滑。当多元醇相对分子质量增加时，3个PU样品表面粗糙度明显增加，表示辐射裂解破坏出现。即，过高的多元醇相对分子质量组成的软段减弱了PU对电子束辐照的抵抗。

采用红外光谱实验研究了辐照后PU化学结构的变化，Fig.2展示了辐照前和辐照后不同分子结构聚氨酯的IR图。在Fig.2(a,b)中，1725 cm^{-1}，1250 cm^{-1}，1162 cm^{-1}和921 cm^{-1}的吸收峰分别对应于分子链中的C=O，C—N，C—O—C和C—H振动峰，这些峰的出现表明辐照并未显著改变PU的特征吸收峰。进一步对比850~950 cm^{-1}波数范围内辐照前后样品的IR谱图发现，多元醇的相对分子质量大小对PU整体耐辐照性能的影响较大。如Fig.2(c)所示，辐照后所有样品在874 cm^{-1}处均激发出了新的共轭结构特征吸收峰。这是源于辐照引起的自由基耦合。利用874 cm^{-1}和920 cm^{-1}处特征峰的强度比可表征样品在辐照过程中的降解程度。Fig.2(d)表明，随着多元醇相对分子质量的增加，I_{874}/I_{921}的比值先增加后降低。当多元醇相对分子质量为650时，I_{874}/I_{921}最小，表明较小的多元醇相对分子质量有利于PU对电子束辐照的抵抗。这与Fig.1的SEM结果相符。实际上，PU材料包含软段和硬段，相较于硬段，软段的抗辐射性能较差[11]。由较低分子量多元醇构筑的软段内分子链堆砌较紧凑，因而得到的PU耐辐射能力较优。分子链增大到1000时，软段尺寸变大，更易受辐射作用发生氧化降解，进而通过自由基耦合形成共轭结构。据此，I_{874}/I_{921}比值从0.96显著提升至2.06。进一步增大多元醇相对分子质量，软段分子链长度超过其临界缠结长度，分子链相互缠结，可在一定程度上抑制软段对辐射的阻抗作用，I_{874}/I_{921}比值稍微降低至1.56，表明PU抗辐照能力未进一步降低，这也可通过热重分析证实。

2.2 辐照对含不同多元醇PU性能的影响

Fig.3对比了辐照对不同分子结构聚氨酯力学性能的影响。辐照前后PU样品的力学性能变化强

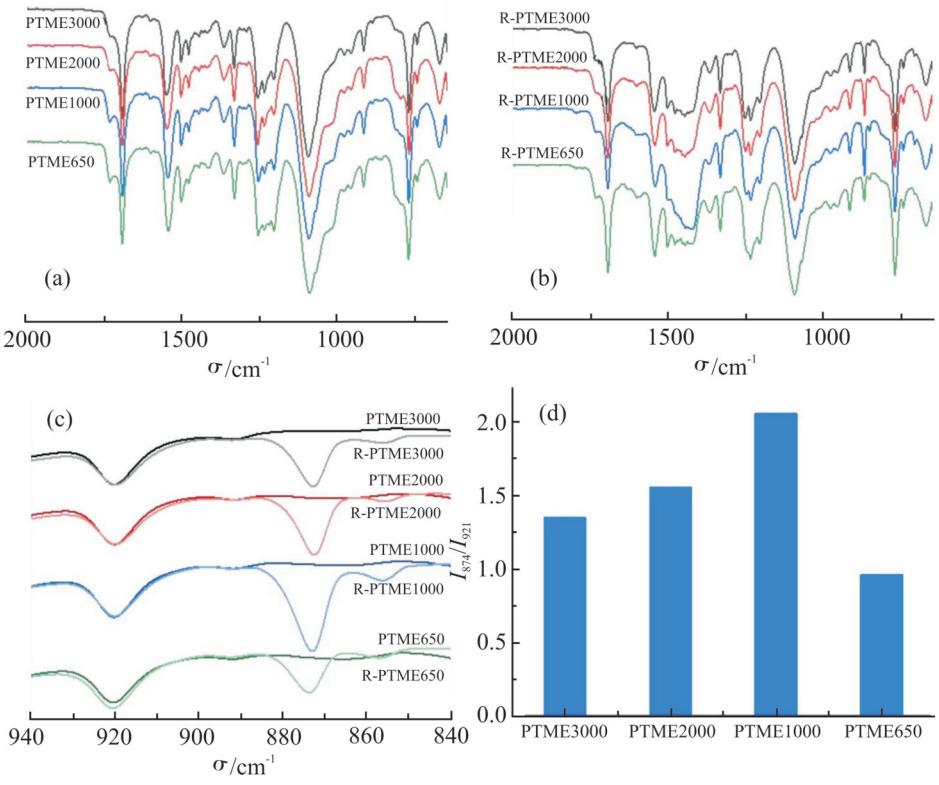


Fig. 2 IR spectra of PU with different molecular structure (a)before and (b)after radiation; (c) comparison of IR spectra of PU before and after radiation; (d)absorbance ratio of the peaks at 874 cm^{-1} and 921 cm^{-1} for PU after radiation

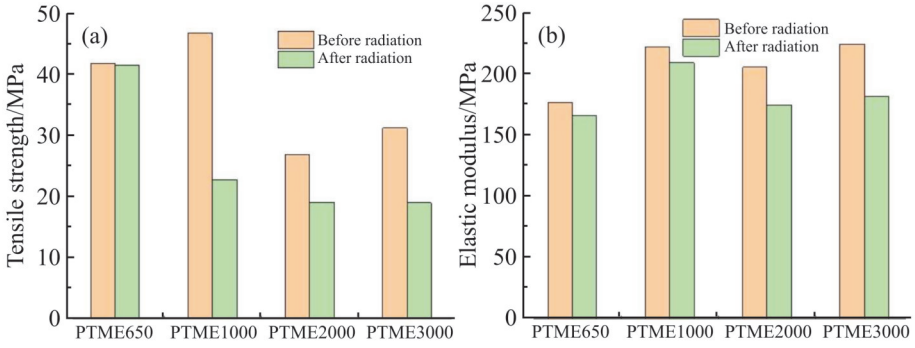


Fig. 3 (a)Tensile strength and (b)elastic modulus of PU with different molecular structure before and after radiation

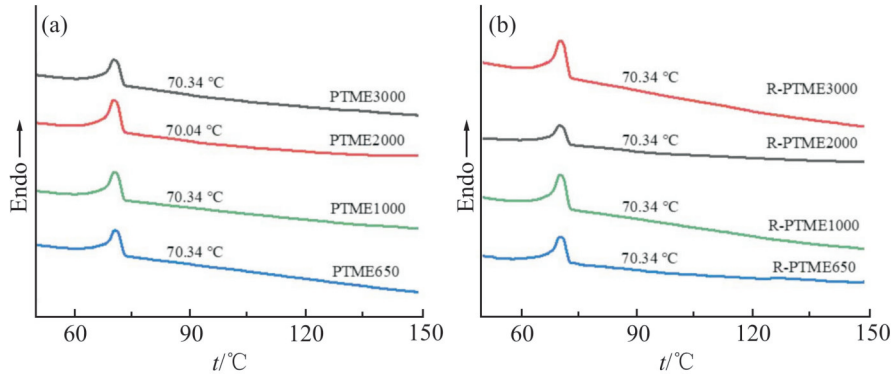


Fig. 4 DSC curves of PU with different molecular structure (a)before and (b)after radiation

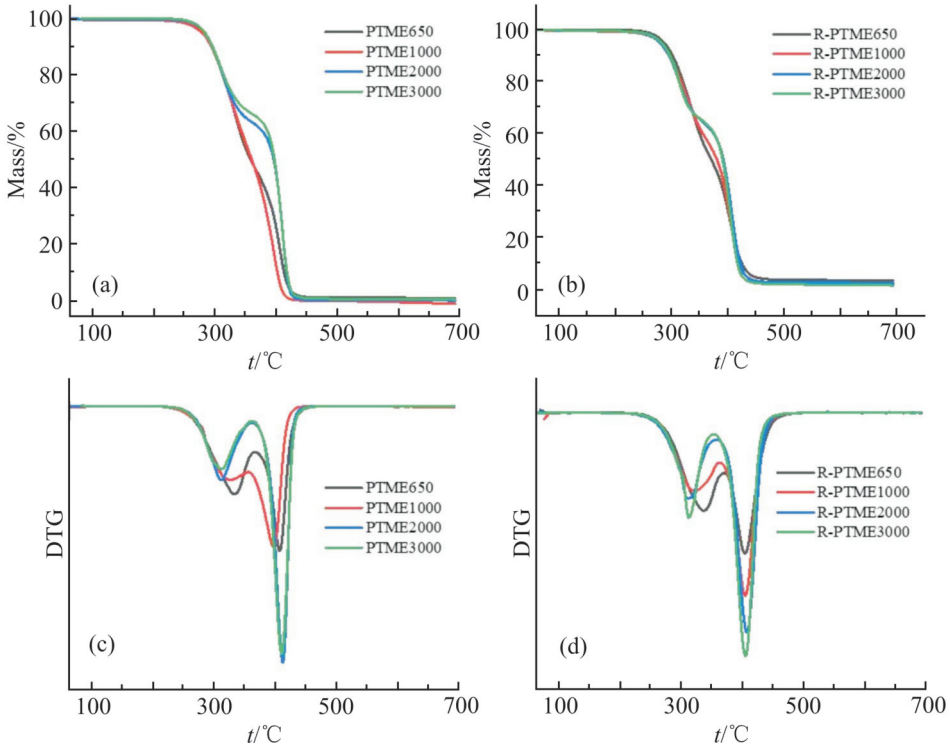


Fig. 5 (a,b)TG and (c,d)DTG curves of PU with different molecular structure (a,c)before and (b,d)after radiation

烈依赖于所采用的多元醇的相对分子质量。当多元醇相对分子质量为650时，PU受辐照影响较小，因而辐照前后样品的力学性能变化不大，表现出了最佳的耐辐照性能。随着多元醇相对分子质量的增加，PU耐辐照能力降低，辐照后样品的力学性能显著降低。如，对于多元醇相对分子质量为1000的PU样品，辐照后其拉伸强度仅能保持原始样品的50%，这是由于其软段部分在辐照过程中裂解破坏使得PU内部软硬段分离，不能有效承载外加载荷所致。与以上结构分析相同，随着多元醇相对分子质量进一步增加，分子链相互缠结，增强了软段对辐照的抵抗能力，因而其拉伸强度的保持率略有增加，优于多元醇相对分子质量为1000时的PU材料。

Fig.4是辐照前后不同PU样品的DSC曲线。根据DSC吸收峰位置可判定合成PU的玻璃化转变温度，确定其使用温度范围。从图可以看出，不同PU样品均表现出了相似的玻璃化转变温度，且辐照基本不影响其数值。这是由于本文中所用的多元醇分子结构单元相同。在此条件下，PU的玻璃化转变温度主要由软段与硬段的含量比决定。而为了更加精准地判定多元醇相对分子质量对PU耐辐照性能的影响，本文中所有样品的软段与硬段的含量比均保持在66∶34，因而所得样品均具有相似的玻璃化转变温度。同时，辐照虽然可使软段部分降解，但并不会改变软硬段比例，因而辐照后样品的玻璃化转变温度也未发生变化。

Fig.5比较了由不同相对分子质量多元醇构筑的PU辐照前后的TG和DTG曲线。如图所示，PU均表现出2个阶段的分解过程，其中360 ℃的第1降解阶段对应于硬链段中氨基甲酸酯键的断裂，而370~450 °C的第2降解阶段为软链段的断裂。因此，对比辐照前后软段在最快分解温度处的质量变化率，可表征软段对辐照的抵抗能力。当多元醇相对分子质量为65时，辐照前后软段质量变化率比重保持在0.6和0.62，未发生显著变化，表明辐照对软硬段分解的影响不大。随着多元醇相对分子质量的增加，辐照对PU软硬段分解比重影响较大。如当多元醇相对分子质量增加到300时，辐照后软段质量变化率比重从0.8降低至0.7。这是由于辐照过程中部分软段已发生氧化降解，因而在随后的热重实验中软段的进一步降解比例变少。以上实验充分证实，多元醇的相对分子质量对PU耐辐照性能的影响较大，用较低分子量的多元醇合成的PU具有更加紧密的软段结构，因而耐辐照性能更佳。

3 结论

本文以聚四氢呋喃醚二醇为软段合成了一系列聚醚型PU，研究了多元醇的相对分子质量对PU材料辐照性能的影响。结果表明，PU的抗辐照强度强烈依赖于多元醇的分子量。较低分子量的多元醇可构筑紧密排列的软段，赋予PU优异的抵抗电子辐照的能力。随着多元醇相对分子质量的增加，软段尺寸变大，受辐射易发生氧化降解，PU的力学性能显著降低。当多元醇相对分子质量为650时，合成的PU具有最佳的抗辐照性能，辐照前后PU的力学性能保持完好。本文为抗辐射损伤PU的制备提供了理论依据，所制备的PU材料可应用于高能辐照环境中，在核工业和航空航天等领域中有较好的应用前景。

参考文献：

[1] Navarro R, Hernández-Sampelayo A R, Adem E, *et al*. Effect of electron beam irradiation on the properties of poly (tetramethylene oxide) and a poly (tetramethylene oxide)-based polyurethane[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2020, 174: 108905.

[2] 王俊胜, 刘丹, 王国辉, 等. 不同辐照强度下阻燃聚氨酯泡沫的燃烧行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(7): 64-67.
Wang J D, Liu D, Wang G H, *et al*. Combustion behavior of flame retarded polyurethane at different heat fluxes [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(7): 64-67.

[3] 陈倩, 陈昭斌. 高能电子束辐照技术在消毒领域的应用[J]. 中国消毒学杂志, 2017, 34(10): 966-969.
Chen Q, Chen Z B. Application of high energy electron beam irradiation technology in disinfection field [J]. Chinese Journal of Disinfection, 2017, 34(10): 966-969.

[4] Lv J, Wang H, Liu Y, *et al*. Nanocomposite enhanced radiation resistant effects in polyurethane elastomer with low fraction of polydoapmine nanoparticles[J]. Composites Science and Technology, 2020, 186: 107908.

[5] Martínez-Morlanes M J, Castell P, Alonso P J, *et al*. Multi-walled carbon nanotubes acting as free radical scavengers in gamma-irradiated ultrahigh molecular weight polyethylene composites [J]. Carbon, 2012, 50: 2442-2452.

[6] Ganguly S, Kanovsky N, Das P, *et al*. Photopolymerized thin coating of polypyrrole/graphene nanofiber/iron oxide onto nonpolar plastic for flexible electromagnetic radiation shielding, strain sensing, and non-contact heating applications[J]. Advanced Materials Interfaces, 2021, 8: 2101255.

[7] Lv J, Wang H, Liu Y, *et al*. Nanocomposite enhanced radiation resistant effects in polyurethane elastomer with low fraction of

polydoapmine nanoparticles [J]. Composites Science and Technology, 2020, 186: 107908.

[8] More C V, Alsayed Z, Badawi M S, *et al*. Polymeric composite materials for radiation shielding: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, 19: 2057-2090.

[9] 黄玮, 韩军, 傅中华, 等. 电子束作用下聚氨酯泡沫塑料的辐射效应[C]. 绵阳: 中国工程物理研究院科技年报, 2001: 78-79.

[10] Shintani H, Nakamura A. Degradation and cross- linking of polyurethane irradiated by gamma-rays [J]. Polymer Degradation and Stability, 1991, 32: 191-208.

[11] Zaharescu T, Chou Y, Hebda E, *et al*. Complementary assessment of γ- irradiated polyurethane- POSS hybrids by chemiluminescence and differential scanning calorimetry [J]. Polymer Testing, 2021, 96: 107117.

Influence of Polytetrahydrofuran Ether Diol Molecular Weight on Radiation Resistance of Polyurethane

Xue Yang [1, 2], Xuan Wang [3], Min Nie [4]

(*1. Institute of Noise and Vibration, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China; 2. Key Laboratory on Ship Vibration & Noise, Wuhan 430033, China; 3. College of Science, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China; 4. Polymer Research Institute of Sichuan University, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: The poor radiation resistance of polyurethane (PU) soft segments restrained its applications in the field of high- energy radiation. Aimed at this issue, a series of PU materials were synthesized by polytetrahydrofuran ether diols with different molecular weight. Then the structures and properties before and after radiation were studied. When the molecular weight of polyol is 650, the soft segments are closely arranged to effectively resist the material damage by electron radiation, so the mechanical properties of PU remain intact after radiation. As the molecular weight of polyol increases to 1000, the soft segment size becomes larger which is susceptible to oxidative degradation by radiation, leading to significantly reduced mechanical properties of the prepared PU. With further increasing the molecular weight of the polyols, the molecular chains of soft segment exceed the critical entanglement length and the molecular chains become entangled with each other. The entangled molecular chains are able to inhibit the radiation resistance of soft segment to a certain extent. Accordingly, the mechanical properties of the samples after irradiation maintain 70% of the original one.

Keywords: polyurethane; high-energy radiation; oxidative degradation; mechanical properties