

热塑性聚氨酯弹性体的老化机理

杨 慧,王相鹏,郑 津,薛惠芸,丁 玲,李志辉,邹友思*

(厦门大学材料学院,福建 厦门 361005)

摘要: 采用傅里叶变换红外光谱、核磁共振波谱和紫外-可见吸收光谱 3 种表征方法,对热塑性聚氨酯弹性体(TPU)在紫外光老化、微波老化和热氧老化条件下的老化行为进行了研究,探讨了 TPU 的老化机理.研究表明:在微波老化和热氧老化中,TPU 有着相同的老化机理,初期因热导致 TPU 样品的后熟化,使样品中残余的异氰酸酯与水解得到的伯胺反应生成脬基,并进一步反应生成缩二脬基团.延长微波老化时间至 30 min 后,大部分的 TPU 硬段分解,主产物为 TPU 链段组成之一的聚己二酸丁二醇酯(PBA).微波老化可明显加快热氧老化进程,TPU 在微波下老化 15 min 等效于热氧老化 600 h.TPU 在紫外光下老化,其化学结构无明显变化,随老化时间的延长,氢键化的氨基增多,氢键含量增大,仅少量氨基键断裂,生成烯胺,导致外观变黄.

关键词: 热塑性聚氨酯弹性体;紫外光老化;微波老化;热氧老化;老化机理

中图分类号: O 631

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2017)03-0370-08

热塑性弹性体作为一种既有橡胶的高弹性,又有塑料的可加工性的高分子材料,自 20 世纪 60 年代问世以来迅速发展,被称为“第 3 代”橡胶,广泛应用于建筑、汽车等领域^[1].其中,第 1 个能够运用热塑性工艺加工的热塑性弹性体是热塑性聚氨酯弹性体(thermoplastic polyurethane elastomer, TPU),因其具有强度高、耐磨性好等优异性能而得到广泛应用,各种提高 TPU 性能的研究方兴未艾^[2].TPU 和其他高分子材料一样,在储存和使用过程中,受紫外线、氧气和高温等环境因素的影响,不可避免地发生老化反应,使得组成及结构发生变化,制品性能劣化.目前对 TPU 的老化研究较多侧重于力学性能、表面形貌等宏观变化^[3],从微观结构出发对 TPU 老化行为进行研究的较少^[4].研究 TPU 的热氧和光老化行为,进行微观结构分析,明确老化机理,使防老化剂的加入更有针对性,对延长材料使用寿命有着重要的指导意义.

本研究采用紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱法、傅里叶变换红外(FT-IR)光谱法和氢核磁共振(¹H-NMR)波谱法 3 种表征方法对 TPU 在紫外光、微波以及热氧条件下的老化行为进行研究,探讨了 TPU 的老化机理.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

聚酯型 TPU 粒料(1180A,德国 BASF 公司,硬软段组成摩尔比为 1:3.28);二甲基亚砜(DMSO,分析纯,国药集团化学试剂有限公司);氘代二甲基亚砜(DMSO-d₆,氘代度>99.8%、四甲基硅烷(TMS)质量分数:0.03%,北京金鸥翔科贸有限公司分装).

1.2 仪器

核磁共振波谱仪(Bruker Avance 400 MHz,瑞士布鲁克公司);FT-IR 光谱仪(Nicolet Avatar iS10,美国尼高力仪器公司);UV-Vis 分光光度计(UV-2500 型,日本岛津公司);紫外老化箱(ZWLH-5 型,照射功率 500 W,紫外波长 280~400 nm,光照强度(3.0±0.4) mW/cm²,天津市华北实验仪器有限公司);电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9023A 型,上海一恒科技有限公司);格兰仕微波炉(WP800T,佛山市格兰仕微波炉有限公司);电子天平(BT25S,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司);上申电子数显千分尺(201-E-01,上海九量五金工具有限公司).

收稿日期:2016-04-29 录用日期:2016-06-12

*通信作者:yszou@xmu.edu.cn

引文格式:杨慧,王相鹏,郑津,等.热塑性聚氨酯弹性体的老化机理[J].厦门大学学报(自然科学版),2017,56(3):370-377.

Citation: YANG H, WANG X P, ZHENG J, et al. The aging mechanism of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2017, 56(3): 370-377. (in Chinese)



1.3 方 法

试样制备:TPU于自制压机上在160℃下压片,厚度为(0.15±0.05)mm。

紫外光老化:根据国家标准GB/T 14522—2008^[5],将样品置于紫外老化箱中,与紫外灯管距离25cm,老化不同时间后进行表征。

热氧老化:根据国家标准GB/T 3512—2014^[6],将样品置于电热恒温鼓风干燥箱中,设置温度为140℃,老化不同时间后进行表征。

微波老化:将样品置于2450MHz,800W功率的微波条件下,老化不同时间后进行表征。

1.4 测试及表征

FT-IR光谱:扫描范围为400~4000cm⁻¹,扫描次数32次;UV-Vis吸收光谱:以DMSO为溶剂,测试25μg/mL样品的吸光度,吸光度在1以下;¹H-NMR:工作频率为400.13MHz,温度为298K,谱宽为4000.00Hz,弛豫延迟设定为2s。(注:在UV-Vis吸收光谱和¹H-NMR表征中,随老化程度的加深,样品的溶解度逐渐降低。)

2 结果与讨论

TPU是由多异氰酸酯和聚酯或聚醚多元醇及扩链剂,逐步加成聚合得到的线性高分子材料,是由异氰酸酯与小分子扩链剂组成的硬段相和低聚物多元醇的软段相交替重复排列所构成的嵌段聚合物。在使用温度区间(-10~50℃)内,软段处于黏弹态,提供弹性、韧性和低温性能,硬段处于玻璃态或半结晶态,提供刚性、强度和耐热性能,使TPU兼具塑料的高强度与橡胶的高弹性。本研究所采用的TPU是以聚己二酸丁二醇酯(poly(butylene adipate),PBA)为软段,经1,4-丁二醇(BDO)扩链的二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)为硬段的聚酯型TPU,如图1所示。

从TPU的结构上看,其老化过程中容易受到光、热、自由基攻击的应为MDI的亚甲基和二元醇中的亚甲基。Gardette等^[7]提出在TPU老化过程中MDI的亚甲基易被紫外光氧化的机理,虽缺乏波谱证明,但

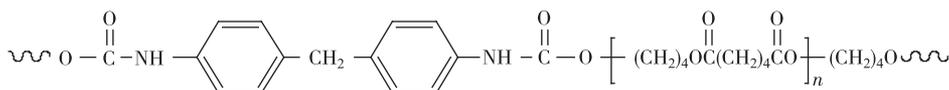


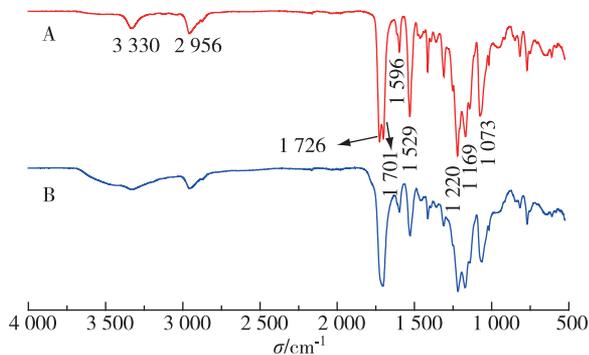
图1 TPU的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of TPU

多年来一直被国内外的专著和论文所沿用。为明确TPU的老化机理,本研究将TPU样品分别进行紫外光老化、热氧老化以及微波老化后进行波谱分析。

2.1 紫外光老化

TPU的羰基吸收峰在1610~1760cm⁻¹,因其氢键含量的差别而有所不同^[8]:酯羰基不能形成氢键,最高峰在1722cm⁻¹;能形成中等强度氢键的氨酯羰基峰位于1695cm⁻¹;尿素可形成双配位基的强氢键,其羰基峰位于1635cm⁻¹。图2中TPU原样的FT-IR谱图的吸收峰归属如下:3330cm⁻¹是与硬段氨基甲酸酯形成氢键后的N—H的伸缩振动峰;2956cm⁻¹是软段—CH₂—的伸缩振动峰;1726cm⁻¹是软段酯羰基和硬段游离氨酯羰基的伸缩振动峰;1701cm⁻¹是氢键化的氨酯羰基的伸缩振动峰;1596cm⁻¹是苯环上的—C=C—骨架的振动吸收峰;1529cm⁻¹是仲酰胺的“酰胺Ⅱ带”,即—C—NH—的振动吸收峰;1220,1169,1073cm⁻¹分别是硬段氨酯基、软段酯基、软段醚基的C—O—C的伸缩振动峰^[9]。老化后的样品在3330cm⁻¹的吸收峰明显变高变宽,1726和1529cm⁻¹的吸收峰变小。



A.TPU原样;B.经紫外光老化60h的样品。

图2 TPU经紫外光作用前后的FT-IR谱图
Fig. 2 FT-IR spectra of TPU under UV irradiation

从图3中可清楚地看到关键基团的变化:随着紫外光老化时间的延长,TPU中与氨酯基形成的氢键增多,3330cm⁻¹处的吸收峰变强,并且向低波数移动,3434cm⁻¹处出现的肩峰,是样品吸水产生的羟基伸缩振动峰,当放置一段时间后,吸水峰可达到饱和;在

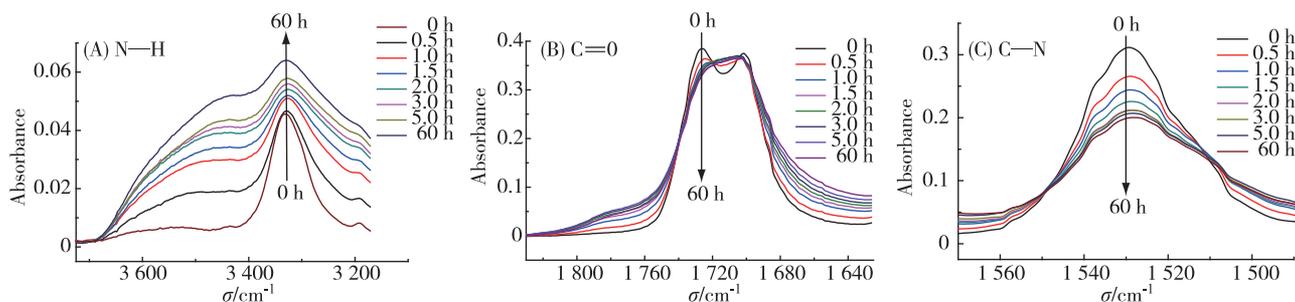


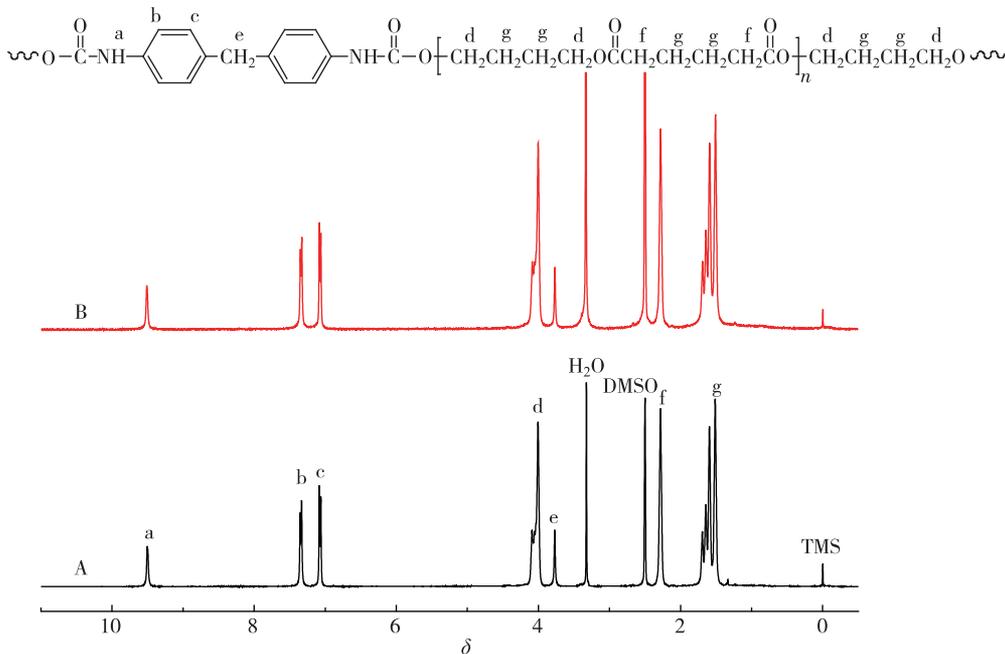
图 3 TPU 紫外光老化的 FT-IR 分段区域谱图
Fig. 3 Subsection FT-IR spectra of TPU during UV irradiation aging

氢键含量增大时,游离的氨基羰基减少,1 726 cm^{-1} 处的振动吸收峰降低;老化过程中—C—NH—键的变化导致1 529 cm^{-1} 处的振动吸收峰降低.FT-IR 谱图显示,TPU 经紫外光老化 0.5 h 后,谱图的变化最大,集中体现在和形成氢键有关的 1 726 和 1 529 cm^{-1} 这 2 个谱峰,老化 2.0 h 后谱图不再有明显变化.在紫外光老化过程中,FT-IR 谱图谱峰的变化是由样品微观形态的变化引起的,即氢键含量变化和微相分离导致红外吸收峰发生少许变化.

图 4 为 TPU 紫外光老化前后的¹H-NMR 谱图,化学位移归属^[10-11]如下:a(δ 9.51)是氨基羰基中的—NH—质子峰,没有耦合质子,单峰;b 和 c(δ 7.33 和 7.08)是硬段苯环上的质子峰,受苯环上邻碳氢的

耦合,裂分成双峰,其中 H_b 因离酰胺键较近,诱导效应导致电子云密度较低,向低场移动,化学位移值比 H_c 大;d(δ 4.09~4.01)是与氧相连的亚甲基质子峰;e(δ 3.77)是 2 个苯环中间的亚甲基质子峰,无耦合质子,单峰;f(δ 2.28)、g(δ 1.69~1.51)分别是软段中与酯基相连的亚甲基质子峰及连续亚甲基质子峰.从图 4-A 和 B 的对比可看出,紫外光老化 60 h 后仍没有新质子峰出现,也无原质子峰消失,化学结构不变.

TPU 紫外光老化的¹H-NMR 谱图中 δ 9.51 和 3.77 处的特征谱峰和 δ 1.69~1.51 的饱和碳氢峰的积分面积比值不变,证明紫外光老化过程中 TPU 硬段部分氨基羰基处—NH—和两苯环中间的亚甲基都未发生反应,并没有如文献[7]中所说,发生 photo-



A.TPU 原样;B.经紫外光老化 60 h 的样品.

图 4 TPU 紫外光老化的¹H-NMR 谱图
Fig. 4 ¹H-NMR spectra of TPU during UV irradiation aging

Fries 重排生成伯芳胺和亚甲基氧化生成二酞-酰亚胺结构.同样,位于 δ 7.33 的芳香质子、位于 δ 4.09~4.01 的氧亚甲基质子、位于 δ 2.28 的酯基 α -H 和饱和碳氢峰的积分面积比值均保持不变.因此,紫外光老化过程中的¹H-NMR 分析有力地证明了 TPU 具有很强的耐紫外光老化性能.用 UV-Vis 吸收光谱监测 TPU 在紫外光老化过程中的变化时,发现其谱图没有明显变化,同样证明 TPU 的化学结构在 60 h 的紫外光老化过程中没有显著变化.

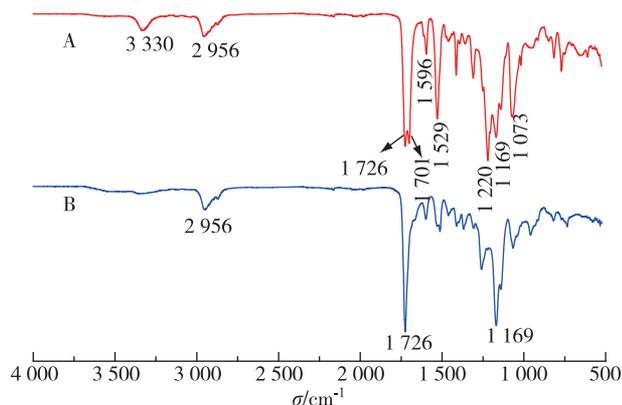
2.2 微波老化和热氧老化

微波因具有环保节能、高效快速等优点,在高分子材料的合成与加工中得到广泛应用,成为近年来的研究热点.本研究将微波应用于高分子材料,探讨了 TPU 在微波条件下的老化行为.

微波是指频率在 0.3~300 GHz 之间的电磁波,能够穿透电介质,均匀地作用于整个电介质的所有结构区域,能量被微波场中的电介质吸收,电介质的分子一旦获得能量,就会跃迁到亚稳态,此时分子状态极为活跃,在分子内部、分子与分子之间,旧键的断裂或新键的形成更为激烈,从而极大地促进了反应的进行.高分子材料是热的不良导体,获得能量,产生热量后难以散逸出去,被材料自身吸收,从而使其发生一系列反应.微波老化的本质是由被介质所吸收的微波产生的热效应所带来的变化,因此本质应与热氧老化相同.

从图 5 和 6 可看出,TPU 经微波老化 30 min 后,FT-IR 谱图有显著变化,3 330,1 701,1 529 和 1 220 cm^{-1} 处的振动吸收峰强度下降明显.微波老化和热氧老化在 3 330 cm^{-1} 处的 N—H 的伸缩振动吸收峰和 1 529 cm^{-1} 处的 C—NH—的吸收峰强度随着老化时间的延长而减弱,说明 N—H 和 C—N 键断裂;1 726 cm^{-1} 处的软段酯羰基和硬段游离氨酯羰基的伸缩振动吸收峰强度随老化进程变强,1 701 cm^{-1} 处的氢键化的氨酯羰基吸收峰随老化进程减弱.这说明受热导致氢键断裂,氢键化的氨酯羰基减少,游离的氨酯羰基增多.同时,从图 6(A)~(C) 和 (D)~(F) 的对比,可以明显看出微波老化比热氧老化效率高得多,且 TPU 在热氧老化过程中谱图的变化规律不如微波老化明显.

图 7 是微波老化过程中 TPU 的¹H-NMR 谱图.从图中可以看出:微波老化 5 min 后在 δ 10.06 和 7.66~7.58 处出现新的谱峰(见图中框线),随着老化时间的延长,谱峰越来越明显; δ 8.51,7.48,7.46 处也有新的谱峰出现,但没有前一组峰变化明显;同时,原有



A.TPU 原样;B.经微波老化 30 min 的样品.

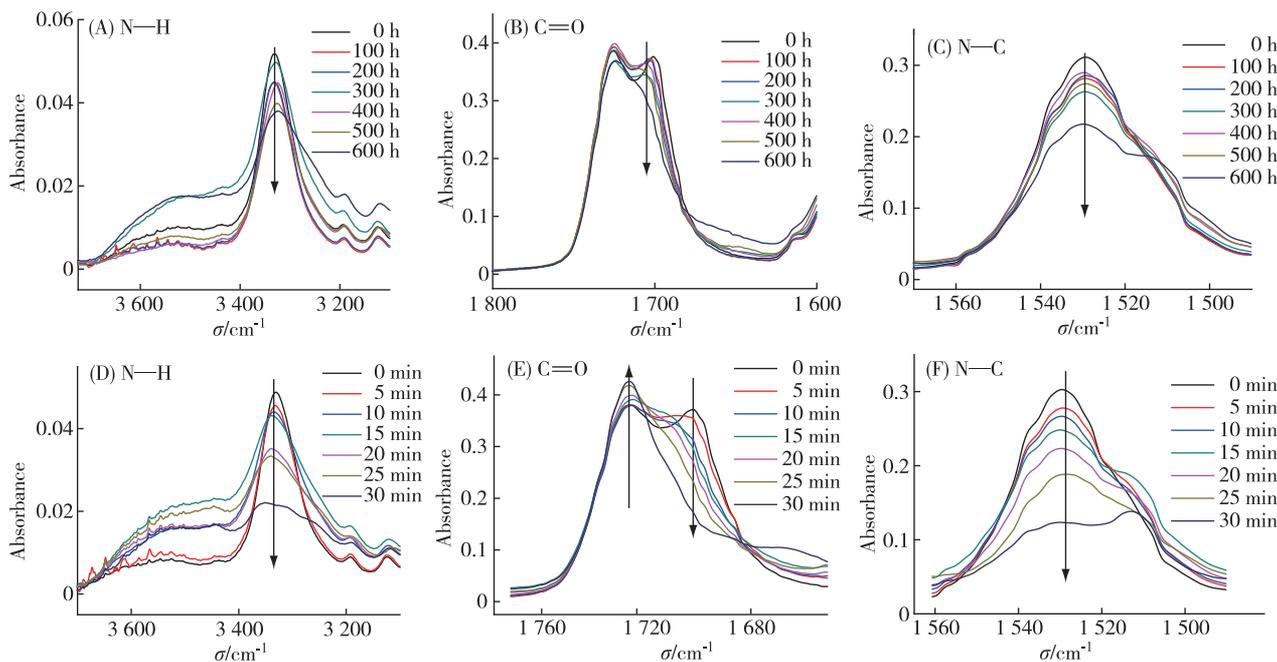
图 5 TPU 经微波作用前后的 FT-IR 谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of TPU under microwave irradiation

的 δ 9.51,7.33,7.08,3.77 处谱峰强度越来越弱.

在 TPU 的制备过程中,需在 100~120 $^{\circ}\text{C}$ 下进行反应及后熟化,这有利于生成少量氨基甲酸酯或缩二脲交联键,以改善制品的强度及永久变形等性能^[12]. δ 10.06 处的新增谱峰即为初期老化(等效于后熟化)生成的缩二脲基中—NH—的质子峰^[13];在苯环区域,微波老化 25 min 的¹H-NMR 谱图中可以清晰地看到新出现了 2 个双重峰和 1 个单峰,分别是 δ 7.66,7.62 和 7.58,对应于缩二脲基中 3 个苯环上的质子,并且 $A_{\delta 10.06} : A_{\delta 7.66\sim 7.58} = 1 : 6$,符合缩二脲基结构中—NH—质子和苯环上质子个数的比值关系. δ 8.51 是老化过程中间产物脲基上—NH—中氢的化学位移^[13], δ 7.48 和 7.46 对应于苯环区域新的质子峰, $A_{\delta 8.51} : A_{\delta 7.48\sim 7.46} = 1 : 4$,符合脲基中 2 种质子的比值关系.伴随缩二脲基的生成,氨酯基减少, δ 9.51 和 7.33 处的谱峰强度减弱.因 $A_{\delta 9.51} : A_{\delta 3.77} = 1 : 1$ 在老化过程中不曾改变,证明文献[10]提出的新出现的 δ 10.06 处的谱峰来自硬段两苯环中间的亚甲基被氧化所得产物的观点是错误的.

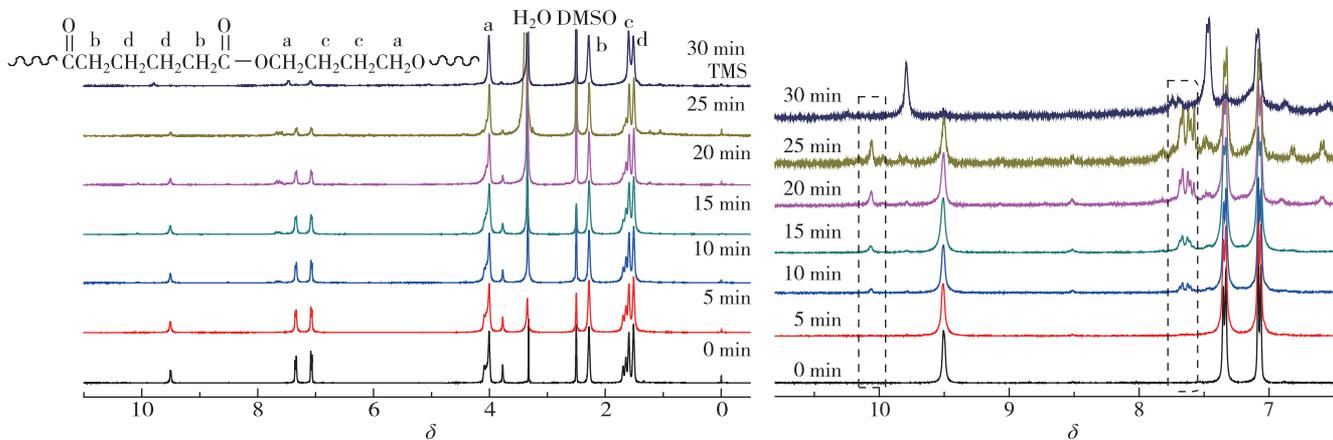
在微波加速老化过程中,主要变化集中于 TPU 的硬段部分,其氨酯基—NH—CO—O—水解生成伯胺—NH₂,与样品中残余的异氰酸酯基—NCO 反应生成脲基—NH—CO—NH—,并进一步与—NCO 反应生成缩二脲基—NH—CO—N(R)—CO—NH—,可能还有少量其他物质的生成.因新生成的缩二脲基的热稳定性较差,微波老化 30 min 后,大部分 TPU 硬段分解,只余下软段部分的 PBA,如图 7(A) 所示,并且 $A_{\delta 4.01} : A_{\delta 2.29} : A_{\delta 1.60\sim 1.51} = 1.00 : 1.07 : 2.12 \approx 1 : 1 : 2$,符合 PBA 结构中氢个数比值关系.热氧老化条件下,老化 100 h 才开始出现新的质子峰,与微波老化 5



(A)~(C)为 140 °C 热氧老化;(D)~(F)为微波老化.

图 6 TPU 热氧和微波老化的 FT-IR 分段区域谱图

Fig. 6 Subsection FT-IR spectra of TPU during thermal oxidative aging and microwave aging



(A)原图

(B)局部放大图

图 7 微波老化过程中 TPU 的¹H-NMR 谱图

Fig. 7 ¹H-NMR spectra of TPU during microwave aging

min 后即出现新的质子峰相比,热氧老化进程相当慢.老化中生成缩二脲基的—NH—质子峰(δ 10.06)与饱和碳氢峰(δ 1.69~1.51)的积分面积比值可反映老化进程,热氧老化 600 h 与微波老化 15 min 的这一比值相等,说明热氧老化 600 h 只相当于微波老化 15 min,即微波老化可明显加快热氧老化进程.

TPU 的 UV-Vis 吸收光谱图中 256 nm 处的吸收峰是硬段中苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的,270~300

nm 的弱吸收带是结构中羰基的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所致^[14].如图 8(A)所示,微波老化 10 min 后,缩二脲基的生成使谱图有明显的变化,羰基结构的增多让原本较弱的吸收带出现了 2 个明显的吸收峰,随着老化时间的延长,277 和 305 nm 处的吸收值有所增大.微波老化 30 min 以后由于大部分 TPU 硬段分解,256 nm 处的苯环吸收峰明显降低,新出现的 277 和 305 nm 处的吸收峰也消失.相比之下,热氧老化 200 h 后,UV-Vis 吸

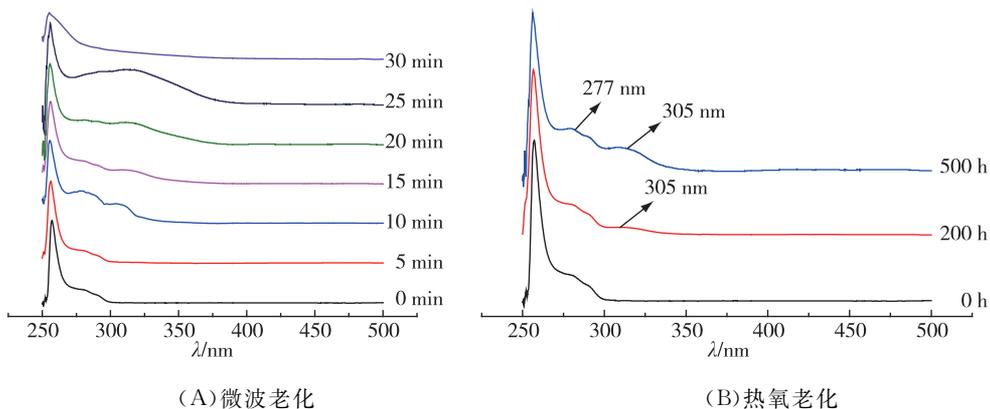


图 8 TPU 的 UV-Vis 吸收光谱图
Fig. 8 UV-Vis absorption spectra of TPU

收光谱图才开始出现新的吸收峰,500 h 后,才在 277 和 305 nm 处出现 2 个新的吸收峰,如图 8(B)所示.再次证明,微波老化可明显加快热氧老化进程.

2.3 老化机理

2.3.1 紫外光老化

TPU 在紫外光老化进程中,各阶段样品的 ¹H-NMR 谱图及 UV-Vis 吸收光谱图并没有任何变化,证明 TPU 在紫外光老化条件下,化学结构无明显变化.但从 FT-IR 谱图中可以看到,随紫外光老化时间的延长,氢键化的氨基羰基增多,氢键含量增大,发生微相分离,化学结构中除少量 C—N 键断裂,其他基团没有任何变化.少量 C—N 键断裂产生 —NH· 自由基,进一步反应形成大共轭结构,生成生色基烯胺,反映在老化过程中样品颜色逐渐变黄,反应机理见图 9. 由于发生反应的基团量较少,低于本研究所用的 ¹H-NMR、UV-Vis 的检出浓度,所以在波谱分析中未发现其化学结构的变化.

2.3.2 微波老化和热氧老化

有机高分子的大分子链中,任何 2 个结构单元都不可能处于相同的微观形态,因此任意一个化学键两

端所连接的单元及电负性都是不同的,即大分子链中所有的化学键都是有极性的.微波老化中,微波场中介质 TPU 的极性分子吸收微波能量,通过分子偶极矩作用,高速旋转产生热效应,从而对样品形成加热效果,其本质是微波的致热效应.因此,微波老化和热氧老化的机理相同.在老化过程中,初期因热导致 TPU 样品的进一步熟化,氨基基水解生成伯胺 R—NH₂,与样品中残余异氰酸酯基—NCO 反应生成脲基,并进一步反应生成缩二脲基,反应过程见图 10(A).在 UV-Vis 吸收光谱图中可以看到,新生成的缩二脲基使样品在 277 和 305 nm 处出现新的吸收峰,进一步验证了缩二脲基的生成.微波的能量可以促进化学键的断裂和反应的进行,并且断链一旦开始,介电常数增大,微波吸收能力增大,反应会迅速地进行下去,因此当延长微波老化时间至 30 min 后,大部分 TPU 硬段快速分解,主产物为 TPU 链段之一的 PBA,见图 10(B).

由于微波加热是分子自身运动引起的内加热,不需要热传导过程,样品内外同时加热,快速高效升温,促进反应进行,同时,分子链段中的极性基团被微波激活后,就地碰撞、反应,不受扩散影响;而热氧老化为常规加热属于外部加热,升温速率慢,并且吸收的

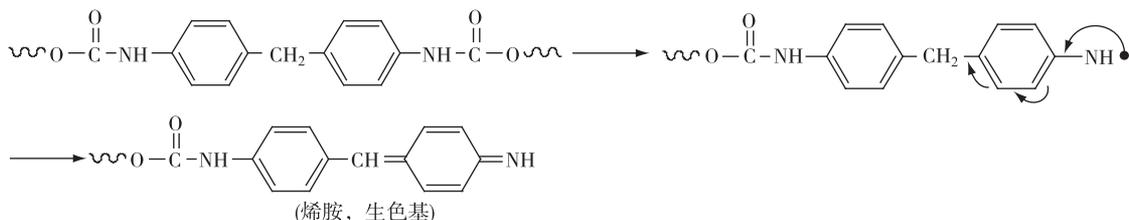


图 9 紫外光老化过程中 TPU 的反应历程
Fig. 9 The reaction mechanism of TPU during UV irradiation aging

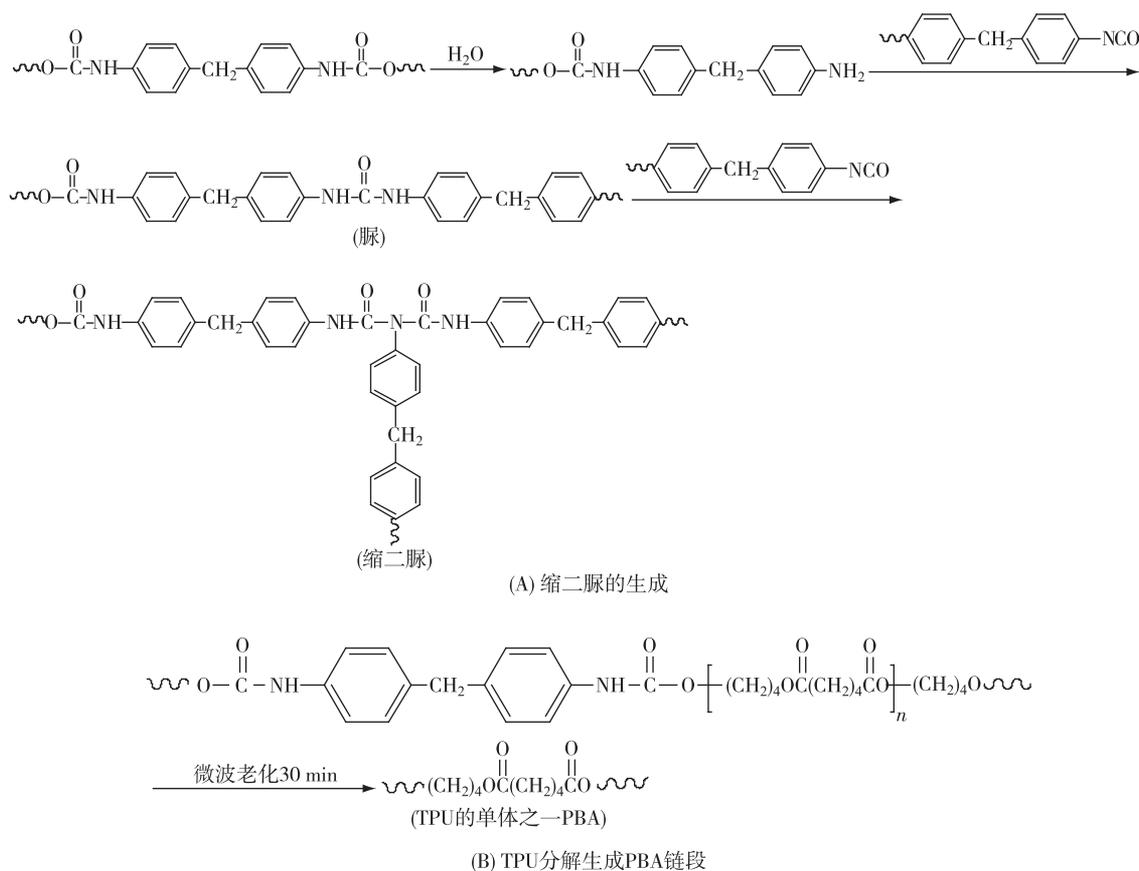


图 10 微波老化和热氧老化过程中 TPU 的反应历程

Fig. 10 The reaction mechanism of TPU during microwave and thermal oxidative aging

能量很大一部分用于分子链的激活,需链段运动、迁移、碰撞后才能发生反应,因此,微波老化效率比热氧老化高得多.TPU 微波老化 15 min 相当于 140 °C 下热氧老化 600 h 的效果,说明微波可明显加快热氧老化进程.

3 结 论

采用 FT-IR 光谱、¹H-NMR 波谱、UV-Vis 吸收光谱 3 种表征手段,对 TPU 在紫外光、微波和热氧条件下的老化行为进行了研究,探讨了其在不同环境下的老化机理,得出以下结论:

1) TPU 在紫外光老化条件下,其化学结构无明显变化.随老化时间的延长,氢键化的氨基增多,氢键含量增大,仅少量氨基的 C—N 键断裂生成烯胺,导致外观变黄.

2) TPU 的微波老化和热氧老化的机理相同:初期因热导致 TPU 样品的后熟化,使样品中残余的异氰酸酯基团与水水解而得的伯胺反应生成脲基,并进一步反应生成缩二脲基团.延长微波老化时间至 30 min

后,大部分 TPU 硬段分解,主产物为 TPU 链段之一的 PBA.微波老化可明显加快热氧老化进程.

参考文献:

[1] 田洪池,蒿文朋,刘晓平,等.热塑性弹性体行业竞争现状、技术创新和发展趋势[J].中国橡胶,2014,30(24):11-15.

[2] 洪桂香.聚氨酯弹性体产品多元发展势头正兴[J].乙醛醋酸化工,2016(1):26-31.

[3] 邹德荣.聚醚聚氨酯弹性体及其老化性能研究[J].合成材料老化与应用,2002,31(2):13-18.

[4] HARRIS D J, ASSINK R A, CELINA M. NMR analysis of oxidatively aged HTPB/IPDI polyurethane rubber: degradation products, dynamics, and heterogeneity [J]. Macromolecules, 2001, 34(19): 6695-6700.

[5] 中国电器科学研究院.机械工业产品用塑料、涂料、橡胶材料人工气候老化试验方法荧光紫外灯:GB/T 14522—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.

[6] 广州合成材料研究院.硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验:GB/T 3512—2014[S].北京:中国标准出版社,2015.

- [7] GARDETTE J L, LEMAIRE J. Photo-thermal oxidation of thermoplastic polyurethane elastomers. Part 3. Influence of the excitation wavelengths on the oxidative evolution of polyurethanes in the solid state[J]. *Polym Degrad Stab*, 1984, 6(3):135-148.
- [8] YILGOR I, YILGOR E, GULER I G, et al. FTIR investigation of the influence of diisocyanate symmetry on the morphology development in model segmented polyurethanes[J]. *Polymer*, 2006, 47(11):4105-4114.
- [9] 吴励行. 现代仪器分析在聚氨酯中的应用(连载九) 红外光谱在聚氨酯研究和生产中的应用(一) [J]. *聚氨酯工业*, 2000(1):48-52.
- [10] WROBLESKI D A, LANGLOIS D A, ORLER E B, et al. Accelerated aging and characterization of a plasticized poly(ester urethane) binder[M]//CELINA M C, WIGGINS J S, BILLINGHAM N C. *Polymer degradation and performance*. Washington D C: Ameican Chemical Society, 2009:181-196.
- [11] MOHAMMED I A, AL-MULLAI E A J, ABDUL KADAR N K, et al. Structure-property studies of thermoplastic and thermosetting polyurethanes using palm and soya oils-based polyols[J]. *J Oleo Sci*, 2013, 62(12):1059-1072.
- [12] 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002:27-28.
- [13] 吴美玉. 现代仪器分析在聚氨酯中的应用(连载七) 核磁共振在聚氨酯结构研究中的应用(二) [J]. *聚氨酯工业*, 1999, 14(3):46-51.
- [14] ADEMA K N S, MAKKI H, PETERS E A J F, et al. Depth-resolved infrared microscopy and UV-Vis spectroscopy analysis of an artificially degraded polyester-urethane clearcoat[J]. *Polym Degrad Stab*, 2014, 110:422-434.

The Aging Mechanism of Thermoplastic Polyurethane Elastomer

YANG Hui, WANG Xiangpeng, ZHENG Jin, XUE Huiyun, DING Ling, LI Zhihui, ZOU Yousi*

(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In this investigation, FT-IR, ¹H-NMR and UV-Vis spectroscopy were used to study aging behaviors of a thermoplastic polyurethane elastomer(TPU) as a result of UV irradiation, microwave and thermal oxidation, respectively. It was found that TPU exposed to microwave and thermal oxidation had the same aging mechanism. TPU had a post-curing at first, then isocyanurate groups reacted with the primary amine to form the carbamido, and further reacted to form biuret groups. In the presence of microwave for 30 min, the absorption of microwave induced degradation of TPU and formation of poly(butylene adipate)(PBA). The microwave aging was so efficient that TPU had the same changes after microwave aging for 15 min as those after thermal oxidative aging for 600 h. There were no structural changes of TPU caused by UV irradiation, except that the concentration of hydrogen-bonded urethane carbonyl groups had a tendency to higher values with increasing irradiation time. Moreover, formation of the enamine led to the yellowing of TPU.

Key words: thermoplastic polyurethane elastomer (TPU); UV irradiation aging; microwave aging; thermal oxidative aging; aging mechanism