

双组分低黏度微孔聚氨酯弹性体的 制备与分子调控

马明兰, 马兴元*

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 西安 710021)

摘要: 以异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、聚四氢呋喃二醇 (PTMEG) 为原料, 通过预聚体法合成了端异氰酸酯 (—NCO) 双组分低黏度微孔聚氨酯 (LVMPU) 预聚体, 以 1,4-丁二醇 (BDO)、三羟甲基丙烷 (TMP) 为扩链剂, 空气中微量水为发泡剂, 室温浇注在模具中静置消泡后在高温下 (130 °C) 反应固化得到双组分 LVMPU 弹性体。探讨了 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG})$ 、 $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$ 、剩余—NCO 含量对双组分 LVMPU 弹性体性能的影响。结果表明, 当 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG}) < 5 : 6$ 、—NCO 含量 $< 2.4\%$ 时, 得到无—NCO 的双组分 LVMPU 弹性体; 当由 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG}) = 2 : 3$ 制备的预聚体 20 g、BDO 2.57 g、—NCO 含量为 1.4% 时, 双组分 LVMPU 弹性体的力学性能最佳; 随着—NCO 含量的增加, 双组分 LVMPU 弹性体的表面无泡孔结构, 截面泡孔逐渐增多, 且多为圆形闭孔结构, 孔径较大; 当 $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$ 逐渐增加时, 双组分 LVMPU 弹性体的表面出现大量开孔结构, 截面的圆形开孔结构逐渐增多, 孔径分布较为均匀, 平均孔径降低。

关键词: 双组分; 微孔聚氨酯弹性体; 低黏度; 耐黄变; 化学发泡; 功能材料

中图分类号: TQ334.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 03-0613-10

Preparation and molecular regulation of two-component microporous polyurethane elastomers with low viscosity

MA Minglan, MA Xingyuan*

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Terminated isocyanate (—NCO) two-component microporous polyurethane with low viscosity (LVMPU) prepolymer was synthesized from isophorone diisocyanate (IPDI) and polytetramethylene ether glycol (PTMEG) by prepolymer method. Then, two-component LVMPU was obtained from curing reaction at high temperature (130 °C) after static defoaming at room temperature in the mold using 1,4-butanediol (BDO) and trimethylolpropane (TMP) as chain extenders, and a small amount of water in the air as foaming agent. The effects of $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG})$, $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$, and residual —NCO content on the properties of two-component LVMPU elastomer were further analyzed. The results showed that when the mass ratio of IPDI to PTMEG was less than 5 : 6 and the —NCO content was less than 2.4%, two-component LVMPU elastomer without —NCO could be obtained. Under the conditions of 20 g prepolymer prepared with $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG}) = 2 : 3$, 2.57 g BDO, and —NCO content 1.4%, the prepared two-component LVMPU elastomer exhibited the best mechanical properties. With the increase of —NCO content, the surface of two-component LVMPU had no cell structure, while the cross-sectional cells increased gradually with most of circular closed-cell structures with large pore sizes. When the mass ratio of TMP to BDO increased gradually, open-cell structures dominated the surface of two-component LVMPU elastomer, and the circular open-cell structures in the cross-section increased gradually, with

收稿日期: 2023-05-24; 定用日期: 2023-07-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230420

基金项目: 福建省局域重大项目 (2019H4018)

作者简介: 马明兰 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: 2899440267@qq.com。联系人: 马兴元 (1972—), 男, 教授, E-mail: maxingyuan@sust.edu.cn。

relatively uniform pore size distribution and reduced average pore size.

Key words: two-component; microporous polyurethane elastomer; low viscosity; yellowing resistance; chemical foaming; functional materials

微孔聚氨酯 (MPU) 弹性体是一种内部含有多孔结构, 具有高强度重量比、高尺寸稳定性、低密度和良好的导热性、抗冲击性、缓冲性、承重减振等性能的聚氨酯泡沫材料, 可广泛应用于建筑、高铁轨道减振、声学降噪和电阻尼等领域^[1-14]。MPU 弹性体的力学性能主要取决于聚氨酯 (PU) 形成过程中微相分离的程度和形态, 而微相分离通常发生在嵌入软相基体中的硬链段和无定形软链段之间。当硬链段聚集形成微区并分散在软基体中时, 会产生高度的微相分离, 提高 PU 的耐磨性和耐腐蚀性; 软硬段之间良好的微相混合导致低程度的微相分离, 可增强 PU 的弹性^[15-19]。因此, MPU 弹性体既具有高回弹性, 又具有一定的刚度和强度, 分子结构具有较强的设计性, 可实现不同性能的要求。

目前, 制备 MPU 弹性体常用的材料为热塑型聚氨酯 (TPU), TPU 具有优异的延展性、良好的回弹性和生物相容性^[20-24]。但 TPU 大多采用芳香族的异氰酸酯, 以二苯基亚甲基二异氰酸酯 (MDI)、液化 MDI 为主^[25-28], 其分子链较为规整, 挥发毒性小, 但由于其端异氰酸酯 (—NCO) 连接在苯环上, 在高温下易产生醌等共轭结构, 从而发生黄变。且其反应速度过快, 在制备过程中会添加有机溶剂或者添加剂, 环境不友好的性质可能对其广泛应用产生不利影响。此外, 芳香族异氰酸酯制备的 PU 大多采用物理发泡技术: 超临界 CO₂ 发泡或者低沸点化合物发泡技术^[29-31]。后者挥发到空气中会对环境造成危害; 超临界 CO₂ 发泡对设备要求高。芳香族异氰酸酯制备的 PU 采用物理发泡的原因为: 一是物理发泡不会参与化学反应, 苯环的存在可明显提供优良的力学性能; 二是芳香族异氰酸酯化学发泡需要水参与反应, 随着水用量的增加, 消耗的 NCO 增加, 生成大量的脲键, 放热明显, 体系黏度快速增加, 流动性差, 泡沫体黏结性下降, 难以满足实际生产要求^[31-33]。

以聚醚型多元醇为软段的 MPU 弹性体极性小、拉伸强度和撕裂强度低、柔顺性好、回弹性高、微相分离明显、耐水解性能优良, 可以减轻—NCO 与水反应生成的大量脲键, 且相比于芳香族异氰酸酯,

脂肪族和脂环族异氰酸酯与—NCO 连接的是烷基, 合成 MPU 弹性体时不会产生醌等共轭结构, 不会发生黄变, 耐光性好, 常温下与水的反应速率较芳香族异氰酸酯低, 便于操作。在制备全水发泡的 MPU 弹性体过程中, 除了添加的化学发泡剂 (水), 空气中微量水的存在也会消耗掉一部分—NCO, 产生 CO₂ 气体, 使 MPU 的性能降低。

因此, 为了制备力学性能、耐黄变、耐光性、耐热性优异的 MPU 弹性体, 本文拟以异佛尔酮二异氰酸 (IPDI)、聚四氢呋喃二醇 (PTMEG) 为原料, 通过预聚体法来制备端异氰酸酯的双组分低黏度微孔聚氨酯 (LVMPU) 预聚体; 然后, 以 1,4-丁二醇 (BDO)、三羟甲基丙烷 (TMP) 为扩链剂, 辛酸亚锡为催化剂 (主要催化—NCO 和羟基的反应)、空气中的微量水作为发泡剂, 制备耐光、耐黄变的双组分 LVMPU 弹性体。旨在制备绿色环保的 LVMPU 弹性体, 制备过程可控, 无有毒气体产生, 同时也可提高 MPU 的使用寿命。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

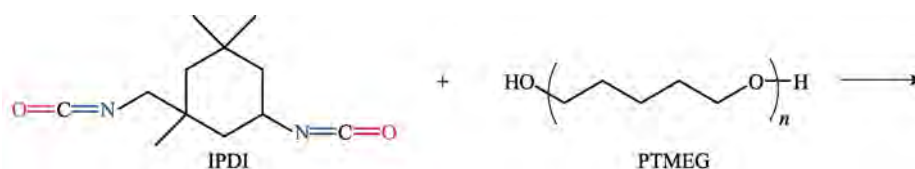
IPDI (质量分数 99.5%)、PTMEG [数均相对分子质量 (M_n) = 3000], 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 辛酸亚锡 [Sn(Oct)₂]、BDO、TMP, AR, 国药集团化学试剂有限公司。

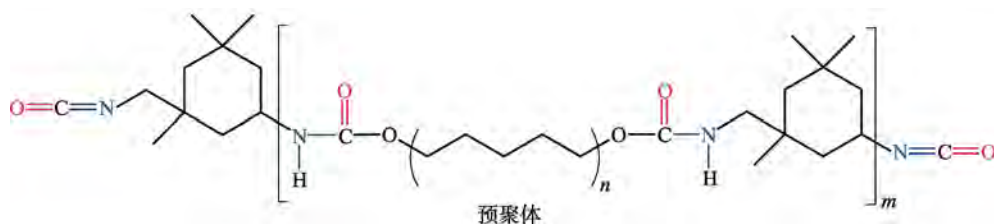
RW-20 电子智能搅拌器, 德国 IKA 公司; W2-100 恒温水浴锅, 美国 SENCO 公司; BK-3281 测厚仪, 浙江省方正校准有限公司; AI-7000-NGD 伺服材料多功能高低温控制试验机, 高特威尔 (东莞) 有限公司; NDJ-8S 型旋转黏度计, 上海精天电子仪器有限公司; VERTEX 70 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Perkin Elmer 股份有限公司; Discovery 热重分析仪, 美国 TA 仪器公司; Vega 3 SBH 扫描电子显微镜 (SEM), 捷克 TESCAN 公司。

1.2 双组分 LVMPU 弹性体的制备

1.2.1 双组分 LVMPU 预聚体的制备

合成路线如下所示:





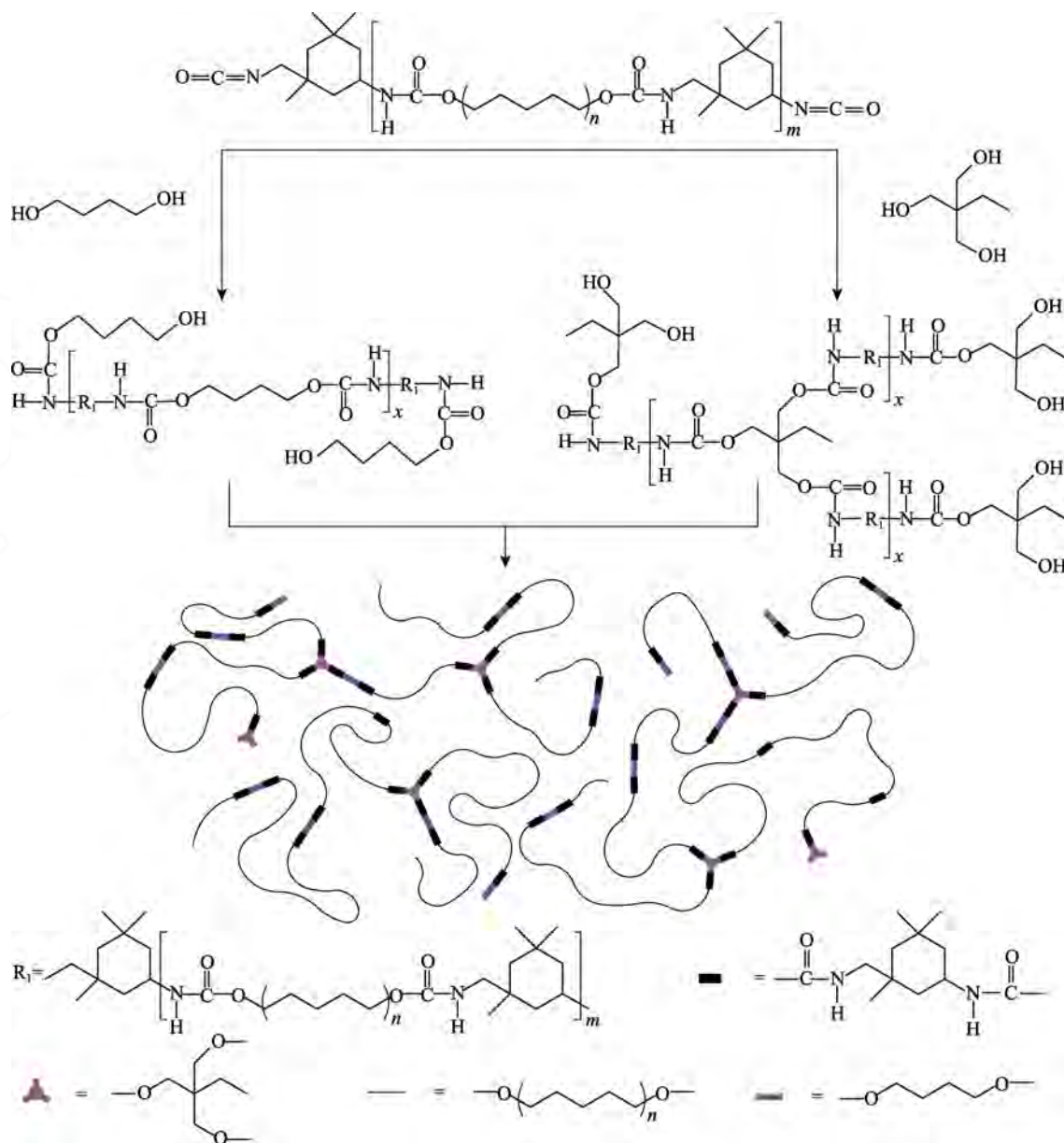
在通氮气保护的三口烧瓶中加入 300 g 在 110 °C 下真空干燥 3 h 的 PTMEG、200 g IPDI 和含量 (以 PTMEG 和 IPDI 的总质量计, 下同) 为 3‰ 的辛酸亚锡 (催化剂), 在机械搅拌 (300 r/min) 和恒温 (80 °C) 水浴加热下开始反应。使用二正丁胺滴定法测量剩余—NCO 含量^[34], 当—NCO 含量接近理论值时, 反应结束后, 制得 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG}) = 2 : 3$ 的端异氰酸酯的双组分 LVMPU 预聚体, 将其命名为预聚体 C3。

其余预聚体的制备方法同上, 只需改变 IPDI

的质量, 将 IPDI 与 PTMEG 的质量比为 1 : 3、1 : 2 及 5 : 6 制得的预聚体分别命名为预聚体 C1、C2 及 C4。

1.2.2 双组分 LVMPU 弹性体的制备

称取 20 g 端异氰酸酯的双组分 LVMPU 预聚体倒入烧杯中, 加入扩链剂 (0.86 g TMP 和 1.71 g BDO)、辛酸亚锡 0.12 g (含量为 6‰, 以预聚体的质量计, 下同), 搅拌均匀, 室温下浇注在模具中静置消泡后放入烘箱 (130 °C) 使其反应固化, 制得双组分 LVMPU 弹性体。其制备流程如下所示。



1.3 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG})$ 对弹性体性能的影响

以质量为 100 g IPDI 和 300 g PTMEG 为原料制备双组分 LVMPU 预聚体, 即 C1, 称取 20 g 放入烧杯中, 以 BDO (2.87 g) 为扩链剂, 辛酸亚锡 (催化剂) 的含量 (以双组分 LVMPU 预聚体的质量计, 下同) 为 6‰, 合成双组分 LVMPU 弹性体 P1。讨论 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG})$ 对双组分 LVMPU 弹性体性能的影响。

其余弹性体的制备方法同上, 各个弹性体的原料组成及用量见表 1。

表 1 实验原料用量

Table 1 Dosage of experimental raw materials

弹性体	预聚体	BDO/g	辛酸亚锡/g
P1	C1	2.87	0.12
P2	C2	2.87	0.12
P3	C3	2.87	0.12
P4	C4	2.87	0.12

1.4 $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$ 对弹性体性能的影响

合成 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG}) = 2 : 3$ 的预聚体, 即 C3, 称取 20 g 于烧杯中, 以辛酸亚锡为催化剂, 其含量为 6‰, 制备弹性体, 讨论 $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$ 对双组分 LVMPU 弹性体性能的影响。

其余弹性体的制备方法同 1.3 节, 各个弹性体的原料组成及用量见表 2。

表 2 实验原料用量

Table 2 Dosage of experimental raw materials

弹性体	TMP/g	BDO/g	辛酸亚锡/g
E1	0	2.87	0.12
E2	0.96	1.91	0.12
E3	1.43	1.43	0.12
E4	1.71	1.14	0.12
E5	1.90	0.95	0.12

1.5 —NCO 含量对弹性体性能的影响

制备预聚体 C3, 取 20 g 于烧杯, 以辛酸亚锡为催化剂, 硅酮为匀泡剂, 其含量均为 6‰, 以 BDO 为扩链剂, 反应掉部分—NCO, 使剩余—NCO 含量为 1.4%, 与空气中微量水反应, 讨论预聚体中未参与反应的—NCO 含量对双组分 LVMPU 弹性体性能的影响。

其余弹性体的制备方法同 1.3 节, 各个弹性体的原料组成及用量见表 3。

表 3 实验原料用量

Table 3 Dosage of experimental raw materials

弹性体	—NCO 含量/%	BDO/g	硅酮/g	辛酸亚锡/g
L0	0	2.87	0.12	0.12
L1	1.4	2.57	0.12	0.12
L2	2.4	2.36	0.12	0.12
L3	3.4	2.14	0.12	0.12
L4	4.4	1.93	0.12	0.12
L5	5.4	1.71	0.12	0.12

1.6 —NCO 含量及 $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$ 对弹性体结构的影响

以 C3 为预聚体, 讨论与微量水反应的—NCO 含量及 $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$ 对双组分 LVMPU 弹性体结构的影响。其制备方法同 1.3 节, —NCO 含量为 2.4%, $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$ 为 0.5 : 1、1 : 1 时制备的双组分 LVMPU 弹性体分别命名为 L6、L7。通过 SEM 来测试 L0~L4 以及 L6、L7 的结构。

L6、L7 的原料组成及用量见表 4。

表 4 实验原料用量

Table 4 Dosage of experimental raw materials

弹性体	—NCO 含量/%	TMP/g	BDO/g	硅酮/g	辛酸亚锡/g
L6	2.4	0.39	0.79	0.12	0.12
L7	2.4	0.59	0.59	0.12	0.12

1.7 表征方法及性能测试

1.7.1 —NCO 含量的测定

采用二正丁胺滴定法^[34], —NCO 含量按式 (1) 进行计算:

$$h / \% = \frac{(V_0 - V_s) \times c \times 42}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中: h 为反应过程中—NCO 的含量, %; V_0 为滴定空白样时消耗盐酸标准溶液的体积, L; V_s 为滴定样品时消耗盐酸标准溶液的体积, L; c 为盐酸标准溶液的浓度, mol/L; 42 为—NCO 的相对分子质量, g/mol; m 为样品的质量, g。

1.7.2 黏度测定

使用旋转黏度计, 选择适当的转子 (1#、2#、3#、4#), 调节转速 (0.3、0.6、1.5、3.0、6.0、12.0、30.0、60.0 r/min) 使被测预聚体的黏度处于所选转子转速量程的 30%~80% 之间, 室温下测定双组分 LVMPU 预聚体的黏度, 测 5 组, 数据取平均值。

1.7.3 FTIR 测试

使用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对样品进行定性和定量分析, 从而测定双组分 LVMPU 弹性体的结构组成及化学基团, 观察双组分 LVMPU 弹性体中—NCO 的变化。

1.7.4 TGA-DTG 测试

使用热重分析仪测定双组分 LVMPU 弹性体热分解温度的变化情况, 测试条件: 以 10 °C/min 的升温速率从 25 °C 升温至 500 °C, 样品质量为 3~5 mg, 精确到 0.01 mg。

1.7.5 孔隙率测试

将厚度均匀的双组分 LVMPU 弹性体裁成 2 cm × 2 cm 的正方形, 用测厚仪测其厚度, 每组测 5 个点, 取平均值。孔隙率按式 (2) 进行计算:

$$\varepsilon / \% = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: ε 为孔隙率, %; ρ 为双组分 LVMPU 弹性体的密度, g/cm^3 ; ρ_0 为 L0 弹性体的密度, g/cm^3 。

1.7.6 SEM 测试

采用 SEM 对双组分 LVMPU 弹性体表面和截面的微观形貌进行表征, 测试前将样品放入干燥皿进行干燥, 喷金后测试, 工作电压为 10 kV。

1.7.7 力学性能测试

采用伺服材料多功能高低温控制试验机检测双组分 LVMPU 弹性体的拉伸强度和断裂伸长率, 拉伸速率为 100 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 双组分 LVMPU 预聚体的黏度分析

不同 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG})$ 制备的双组分 LVMPU 预聚体的黏度如图 1 所示。

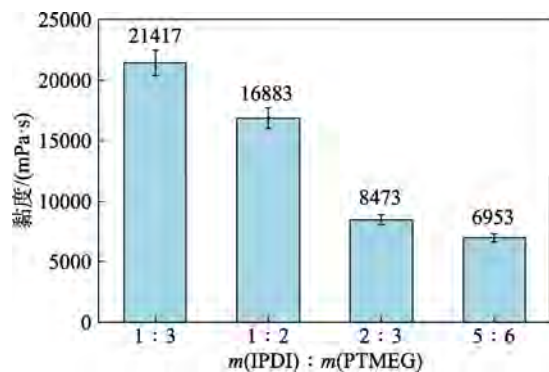


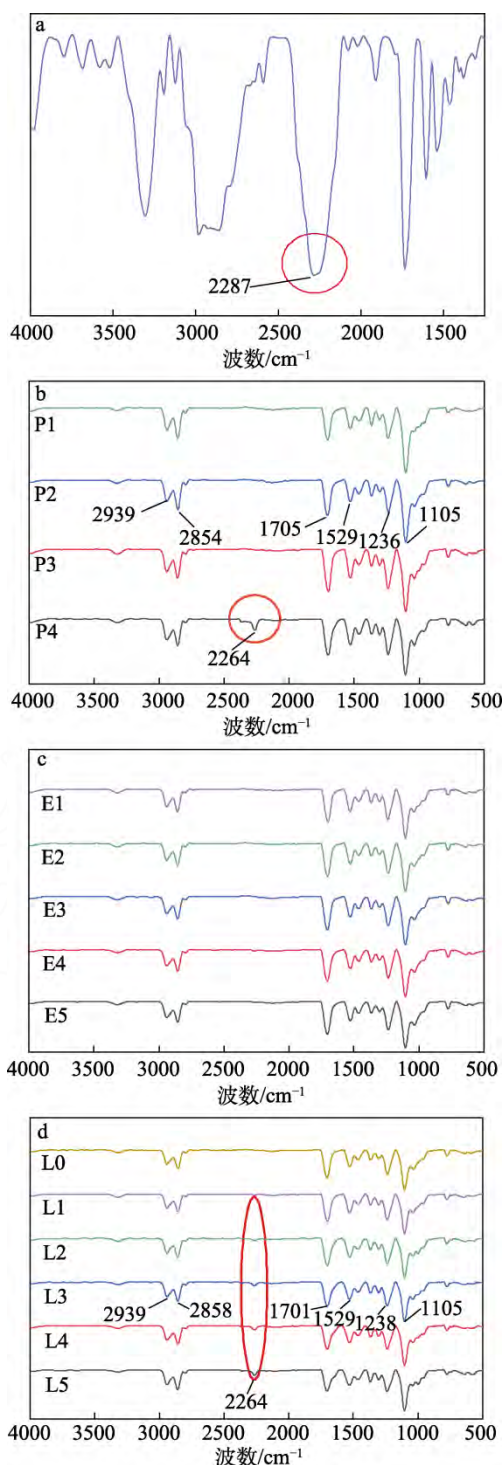
图 1 不同 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG})$ 制备的双组分 LVMPU 预聚体的黏度

Fig. 1 Viscosity of two-component LVMPU prepolymers prepared with different $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG})$

由于 IPDI 提供后续反应所需要的 $-\text{NCO}$, 因此随着 IPDI 质量的增加, 体系中 $-\text{NCO}$ 的含量同样增加。由图 1 可知, 随着 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG})$ 的增加, 相应的异氰酸酯指数 (R) 值增加, 双组分 LVMPU 预聚体的黏度降低。当 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG}) = 1 : 3$ 时, 双组分 LVMPU 预聚体的 R 值为 4.5, 当 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG}) = 5 : 6$ 时, R 值为 11.2, 即 $4.5 \leq R \leq 11.2$, 远大于 2, IPDI 在预聚反应过程中是过量的, 与 PTMEG 反应得到 $-\text{NCO}$ 封端单体含量很大的预聚体混合物, 较高的相对分子质量使这部分的黏度较大, 反应剩余的 IPDI 处于游离状态, 这些游离的 IPDI 在预聚体中起到小分子活性稀释剂的作用, 稀释剂越多则黏度越低。

2.2 FTIR 分析

双组分 LVMPU 预聚体和双组分 LVMPU 弹性体的 FTIR 谱图如图 2 所示。



a—预聚体 C3; b—不同 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG})$ 制备的弹性体; c—不同 $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$ 制备的弹性体; d—不同 $-\text{NCO}$ 含量的弹性体

图 2 样品的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of samples

由图 2a 可见, 2287 cm^{-1} 处有强的吸收峰, 表明有大量未参与反应的 $-\text{NCO}$ 。由图 2b 可见, P1、

P2 和 P3 在 2200 cm^{-1} 附近并无吸收峰, 表明其反应基本完全, 无过量的 —NCO 存在, 而 P4 在 2264 cm^{-1} 处有弱的吸收峰, 表明在双组分 LVMPU 弹性体中有 —NCO 残留。

由图 2c 可见, 不同 $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$ 的双组分 LVMPU 弹性体在 2200 cm^{-1} 附近无吸收峰, 表明在双组分 LVMPU 弹性体中无 —NCO 残留。由图 2d 可见, 当 —NCO 含量 $>2.4\%$ 后, 双组分 LVMPU 弹性体有明显 —NCO 残留。由图 2b~d 可以看出, 2939 cm^{-1} 处对应着 $\text{—CH}_2\text{—}$ 的反对称伸缩振动吸收峰, 2858 cm^{-1} 处对应饱和 —CH_3 的伸缩振动吸收峰, 1701 cm^{-1} 处对应氨基甲酸酯基官能团中 C=O 的伸缩振动吸收峰, 1529 cm^{-1} 处对应氨基甲酸酯官能团中 —NH— 的伸缩振动吸收峰, 1238 和 1105 cm^{-1} 处对应 C—O 键的两个伸缩振动吸收峰。

综上所述, 当 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG}) < 5 : 6$ 、 —NCO 含量 $<2.4\%$ 时, 可以制备无 —NCO 残留的双组分 LVMPU 弹性体。

2.3 TGA-DTG 分析

双组分 LVMPU 弹性体 P1~P4 的 TGA-DTG 曲线如图 3 所示。

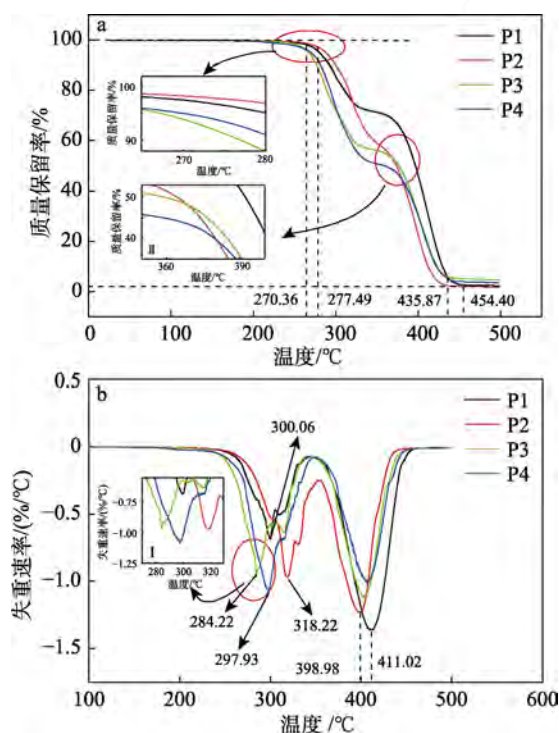


图 3 LVMPU 弹性体的 TGA (a) 和 DTG (b) 曲线
Fig. 3 TGA (a) and DTG (b) curves of LVMPU elastomers

由图 3a、b 可知, 在 $270.36\sim 277.49\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间为初始分解温度, 即前 5% 的质量损失主要是由双组分 LVMPU 弹性体中小分子化合物的挥发造成的。预聚体 P1~P4 的初始分解温度基本一致, 为 $277.49\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

I 区为硬链段分解区域 (主要为氨基甲酸酯链段、IPDI 链段、BDO 链段, TMP 链段等), P1 在 I 区的失重速率最小, 但最先分解完成。P2、P3、P4 在 I 区的质量损失率依次增加。原因在于随着 IPDI 含量的增加, 剩余 —NCO 增加, 参与的扩链反应增加, 硬链段比例增加, 相应地在 I 区的质量损失率增加。II 区为软段分解区域 (主要以 PTMEG 链段为主), 由于软段含量不变, 软段的失重速率基本一致。当温度为 $435.87\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 分解完成, 质量损失率接近 100%。

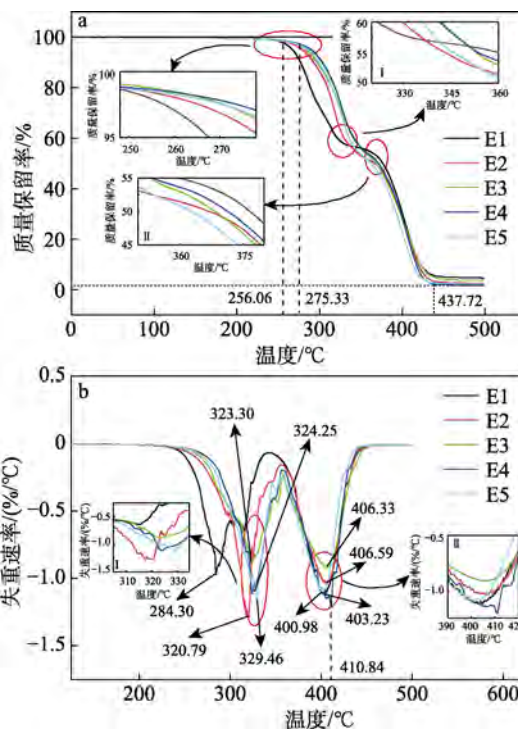


图 4 不同 $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$ 制备的 LVMPU 弹性体的 TGA (a) 和 DTG (b) 曲线
Fig. 4 TGA (a) and DTG (b) curves of LVMPU elastomers prepared with different $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$

图 4a、b 分别为不同 $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$ 的双组分 LVMPU 弹性体 E1~E5 的 TGA 和 DTG 曲线。由图 4 可知, E1~E5 的初始分解温度均为 $275.33\text{ }^{\circ}\text{C}$, E1 在 I 区的分解最快, $284.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 达到最大分解速率; E2、E3、E4、E5 在 I 区的分解趋势基本一致, $329.46\text{ }^{\circ}\text{C}$ 达到最大失重速率。II 区失重速率基本一致。当温度为 $437.72\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 分解完成, 质量损失率接近 100%。

图 5a、b 分别为控制不同 —NCO 含量制备的双组分 LVMPU 弹性体的 TGA 和 DTG 曲线。

由图 5 可知, 不同 —NCO 含量的双组分 LVMPU 弹性体的初始分解温度变化不大, 均在 $262.24\sim 270.49\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间。L0 在 I 区分解最慢, L1、L2、L3、L4 在 I 区的分解最快, 最大分解温度为 $324.05\text{ }^{\circ}\text{C}$; II 区分解速率基本一致, 最大分解温度为 $405.75\text{ }^{\circ}\text{C}$; 当温度为 $438.86\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 分解完成, 质量损失率接近 100%。

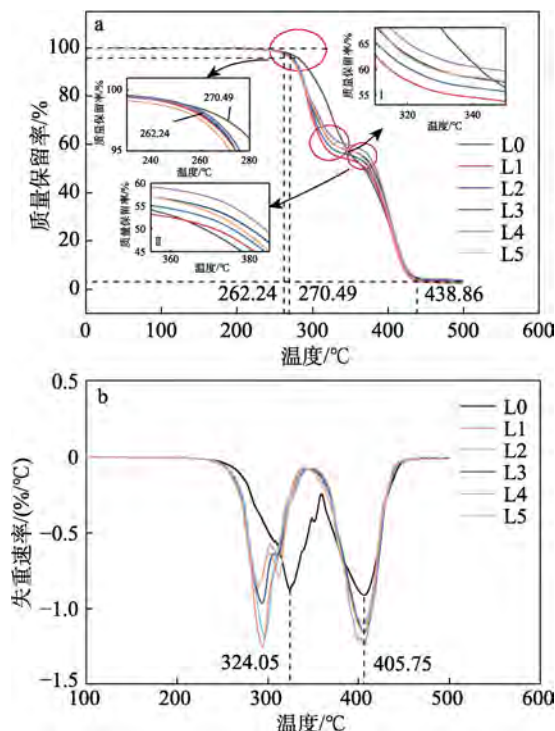


图5 不同—NCO含量制备的LVMPU弹性体的TGA(a)和DTG(b)曲线

Fig. 5 TGA (a) and DTG (b) curves of LVMPU elastomers prepared with different —NCO content

综上, 不同 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG})$ 、 $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$ 、—NCO含量制备的弹性体, 其质量变化基本为硬链段区域的变化, 软链段区域失重速率变化不明显, $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG})$ 和—NCO含量的变化降低了双组分LVMPU弹性体的热稳定性, $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$ 可以提高双组分LVMPU弹性体的热稳定性, 但其热稳定性不会随着扩链剂 $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$ 的增加而提高。当 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG})=1:2$ 时, 双组分LVMPU弹性体热稳定性最佳; 双组分LVMPU弹性体热稳定性随着 $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$ 的增加而提高, 而随着—NCO含量的增加而降低, 但不会随着 $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$ 和剩余—NCO含量的变化有大的增幅或降低, 且只对硬链段区域的最大分解温度有影响。

2.4 孔隙率分析

不同—NCO含量双组分LVMPU弹性体的孔隙率如图6所示。

由图6可知, 随着—NCO含量的增加, 与空气中微量的水反应增多, 产生 CO_2 气体增加, 生成的硬链段(脲基甲酸酯链段、缩二脲链段)比例增加, 微相分离明显, 相应的双组分LVMPU弹性体的相对分子质量降低, 凝胶速率小于发泡速率, 因此, 孔隙率随着—NCO含量的增加呈上升趋势。

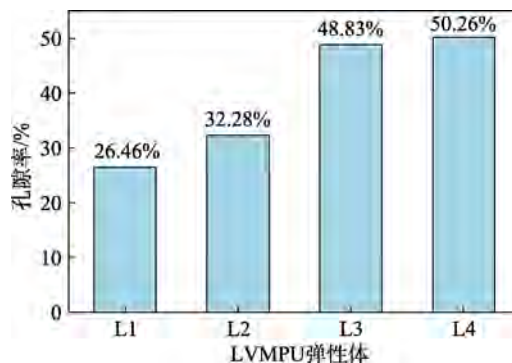
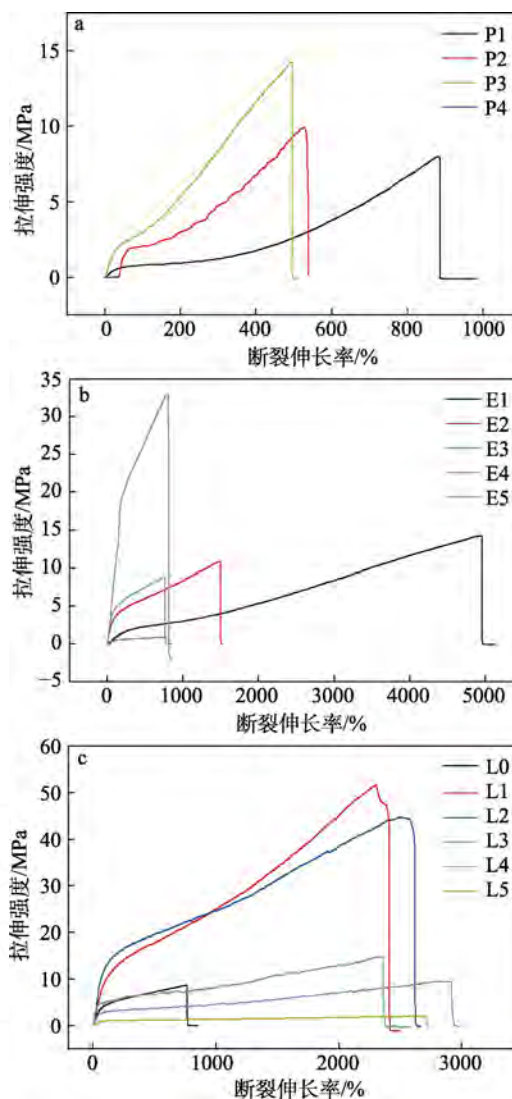


图6 不同—NCO含量的双组分LVMPU弹性体的孔隙率
Fig. 6 Porosity of two-component LVMPU elastomers with different —NCO content

2.5 力学性能分析

双组分LVMPU弹性体的拉伸性能如图7所示。



a—不同 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG})$ 制备的弹性体;b—不同 $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$ 制备的弹性体;c—不同—NCO含量的弹性体

图7 双组分LVMPU弹性体的拉伸性能

Fig. 7 Tensile properties of two-component LVMPU elastomer

由图 7a 可知,随着 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG})$ 的增加,双组分 LVMPU 弹性体的初始 R 值和硬链段含量增加,拉伸强度先增大后降低, P3 达到最大,为 14.2 MPa,曲线的斜率,即断裂伸长率,依次降低。随着 R 值的增加,—NCO 含量增加,小分子扩链剂参与反应增多,分子中氨基甲酸酯等强极性基团增多,氢键和分子链间相互作用力增强,交联密度提升且变得更加牢固,但交联密度增大也会限制大分子链的移动和拉伸,刚性增加,分子链的柔顺性变差,断裂伸长率降低。同时,拉伸强度增大也会使弹性体的韧性减小,吸收能力减弱,从而导致冲击吸收率降低。

由图 7b 可知,随着双组分 LVMPU 弹性体中 TMP 含量的增加,即 $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$ 逐渐增加,双组分 LVMPU 弹性体的拉伸强度大体上呈先减小后增大趋势、断裂伸长率总体呈下降的趋势。原因在于 TMP 的分子链存在 3 个羟基,会在大分子链中形成众多交联点,这种结构在一定程度上会限制软段大分子的运动,降低其软段的柔韧性,使其运动内摩擦能耗损失随之减小,双组分 LVMPU 弹性体分子链中的硬链段结构含量逐渐增加,致使整个双组分 LVMPU 弹性体分子链的刚性增强。除此之外,硬链段结构含量的增加使硬链段结构依靠极性而相互聚集,结果使双组分 LVMPU 弹性体的拉伸强度逐渐提高,而断裂伸长率呈总体下降趋势。

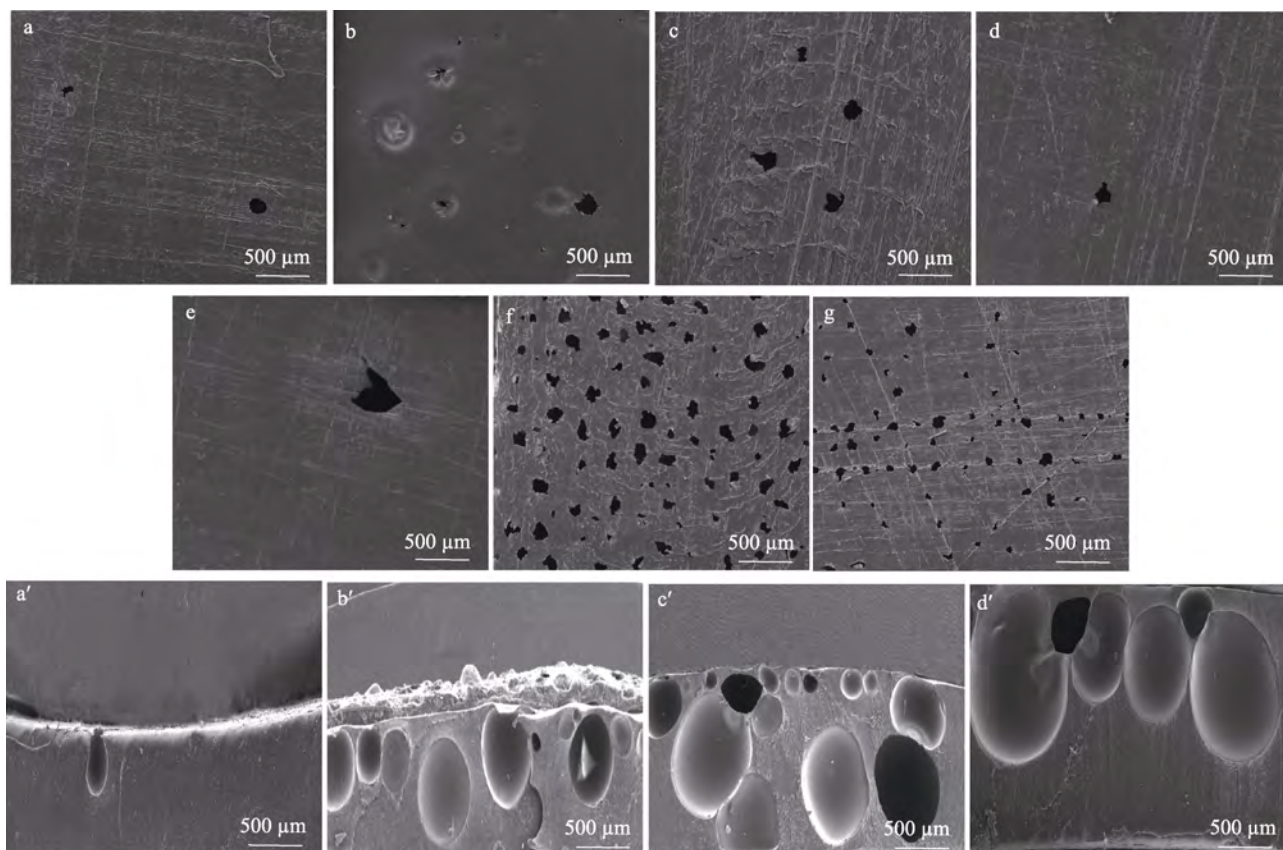
由图 7c 可知,随着—NCO 含量的增加,双组分 LVMPU 弹性体的拉伸强度先增大后降低, L1 达到最大,为 51.7 MPa,断裂伸长率规律不明显,但相对于异氰酸酯反应完全时的断裂伸长率增长明显。—NCO 含量增加,其与空气中微量水反应得越多,会产生大量的 CO_2 气泡,大量泡孔在拉力的作用下,有一定的伸长率,但大于一定力时,极易断裂。因此,在反应时,应选择有一定—NCO 含量的反应基团,使其与空气中微量的水反应,更容易提高双组分 LVMPU 弹性体的拉伸性能。

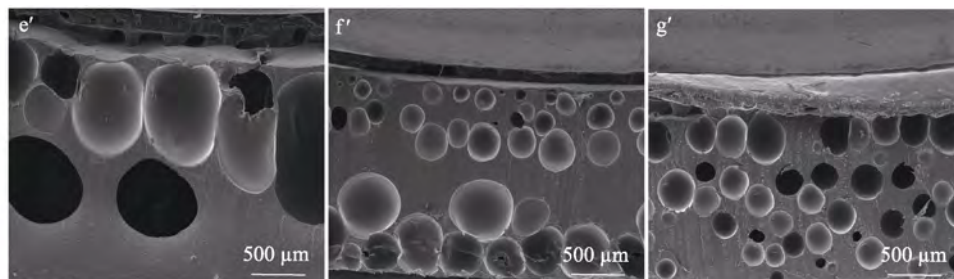
2.6 SEM 分析

弹性体的 SEM 图如图 8 所示。

由图 8 可见,随着—NCO 含量的增加(L0~L4),双组分 LVMPU 弹性体的表面几乎无泡孔结构,截面泡孔数量逐渐增加,多为圆形闭孔结构,泡孔分布不均一,泡孔直径较大。弹性体 L1、L2 的凝胶速率远大于发泡速率,形成的泡孔直径较大,分布于双组分 LVMPU 弹性体的表皮层和中间层;弹性体 L3、L4 的凝胶速率小于发泡速率,圆形泡孔基本密集分布于表皮层,中间层基本无泡孔结构,泡孔平均直径大小相对均一,孔径较小。

弹性体 L2、L6、L7 的表面出现大量开孔的圆形泡孔,截面泡孔数量相对于 BDO 扩链的双组分 LVMPU 弹性体的泡孔数量更多,泡孔分布更均匀,泡孔直径更小。





a、a'—L0; b、b'—L1; c、c'—L2; d、d'—L3; e、e'—L4; f、f'—L6; g、g'—L7

图8 双组分LVMPU弹性体的表面(a~g)及截面(a'~g') SEM图

Fig. 8 SEM images of surface (a~g) and cross section (a'~g') of two-component LVMPU elastomers

弹性体 L6 截面表皮层出现泡孔富集,中间层无泡孔;弹性体 L7 表皮层和中间层泡孔呈现均匀分布,圆形开孔结构增加。

3 结论

(1) 随着 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG})$ 的增加,双组分 LVMPU 预聚体的黏度逐渐降低,并且当 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG}) < 5 : 6$ 、—NCO 含量 $< 2.4\%$ 时,可以得到无—NCO 基团的双组分 LVMPU 弹性体,且随着剩余—NCO 含量的增加,双组分 LVMPU 弹性体的孔隙率增加。

(2) 当 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG}) = 1 : 2$ 时,双组分 LVMPU 弹性体热稳定性最佳;双组分 LVMPU 弹性体热稳定性随着 $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$ 的增加而提高,而随着—NCO 含量的增加而降低,但不会随着 $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$ 和剩余—NCO 含量的变化有大的增幅或降低,且只对硬链段区域的最大分解温度有影响。

(3) 当 $m(\text{IPDI}) : m(\text{PTMEG})$ 为 $2 : 3$,以 BDO 为扩链剂、—NCO 含量为 1.4% 时,双组分 LVMPU 弹性体 (L1) 的拉伸性能可达到 51.7 MPa 。

(4) 随着—NCO 含量的增加,双组分 LVMPU 弹性体的表面无泡孔结构,截面泡孔逐渐增多,且多为圆形闭孔结构,孔径较大;当 $m(\text{TMP}) : m(\text{BDO})$ 逐渐增加时,双组分 LVMPU 弹性体的表面出现大量开孔结构,截面的圆形开孔结构逐渐增多,孔径分布较为均匀,平均孔径降低;该制备过程无有毒气体产生,绿色环保,制备过程可控,可应用于聚氨酯抛光垫、建筑、高铁轨道减震、声学降噪和电阻尼材料等领域。

参考文献:

- [1] TANG X H, GUO X, GONG L, *et al.* Microstructure construction design and damping properties of polyurethane microporous elastomer modified by suspension chain extender via end-controlling oriented synthesis[J]. *Polymer*, 2023, 270: 125748.
- [2] WANG H K, PENG X F, LIU F, *et al.* Facile preparation of super

lightweight and highly elastic thermoplastic polyurethane bead blend foam with microporous segregated network structure for good interfacial adhesion[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2022, 184: 105568.

- [3] MOHAMMED I, AGNI B K, TAI Z G S K, *et al.* Mechanical property enhancement of flexible polyurethane foam using alumina particles[J]. *Materials Today : Proceedings*, 2021, 45(4): 4040-4044.
- [4] PRISACARIU C, SCORTANU E, STOICA I, *et al.* Morphological features and thermal and mechanical response in segmented polyurethane elastomers based on mixtures of isocyanates[J]. *Polymer Journal*, 2011, 43(7): 613-620.
- [5] LI Y Q, JIAO H Y, PAN G Q, *et al.* Mechanical and damping properties of carbon nanotube-modified polyisobutylene-based polyurethane composites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2015, 50(7): 929-936.
- [6] LEE K S, CHOI J I, KIM S K, *et al.* Damping and mechanical properties of composite composed of polyurethane matrix and preplaced aggregates[J]. *Construction & Building Materials*, 2017, 145: 68-75.
- [7] ZHANG Z H, HU Z, GAO G, *et al.* Damping behavior and acoustic performance of polyurethane/lead zirconate titanate ceramic composites[J]. *Materials & Design*, 2013, 46: 503-510.
- [8] GAMA N V, FERREIRA A, BARROS T A. Polyurethane foams: Past, present, and future[J]. *Materials*, 2018, 11: 1-35.
- [9] THIRUMAL M, KHASTGIR D, SINGHA N K, *et al.* Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 108: 1810-1817.
- [10] ANDERSONS J, MODNIKS J, KIRPLUKS M. Estimation of the effective diffusivity of blowing agents in closed-cell low-density polyurethane foams based on thermal aging data[J]. *Journal of Building Engineering*, 2021, 44: 103365.
- [11] DANOWSKA M, PISZCZYK L, STRANKOWSKI M, *et al.* Rigid polyurethane foams modified with selected layered silicate nanofillers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(4): 2272-2281.
- [12] AKINDOYO J O, BEG M D H, GHAZALI S, *et al.* Polyurethane types, synthesis and applications-A review[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 114453-114482.
- [13] WINKLER-SKALNA A, LOBODA B. Determination of the thermal insulation properties of cylindrical PUR foam products throughout the entire life cycle using accelerated aging procedures[J]. *Journal of Building Engineering*, 2020, 31: 101348.
- [14] NABIPOUR H, WANG X, SONG L, *et al.* Laponite-based inorganic-organic hybrid coating to reduce fire risk of flexible polyurethane foams[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 189: 105525.
- [15] JOUBARI I S, KAMKAR M, NAZOKDAST H. Nanoparticle effects of thermoplastic polyurethane on kinetics of microphase separation, with or without preshear[J]. *Polymer Composites*, 2018, 39: 4551-4559.
- [16] FERNÁNDEZ-D'ARLAS B, RAMOS J A, SARALEGI A, *et al.* Molecular engineering of elastic and strong supertough polyurethanes[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(8): 3436-3443.

- [17] FERNÁNDEZ-D'ARLAS B, RUEDA L, CABA K D L, *et al.* Microdomain composition and properties differences of biodegradable polyurethanes based on MDI and HDI[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2008, 48: 519-529.
- [18] LAITY P R, TAYLOR J E, WONG S S, *et al.* A review of small-angle scattering models for random segmented poly(ether-urethane) copolymers[J]. *Polymer*, 2004, 45(21): 7273-7291.
- [19] ZHANG L S (张立生), JIANG Y H (蒋艳华), ZHU X (朱雄), *et al.* Highly recoverable rosin-based shape memory polyurethanes[J]. *Journal of Materials Chemistry A (材料化学学报 A)*, 2013, 1(10): 3263-3267.
- [20] ZANDER Z K, WANG F, BECKER M L, *et al.* Ionomers for tunable softening of thermoplastic polyurethane[J]. *Macromolecules*, 2016, 49: 926.
- [21] GE C B (葛成标), REN Q (任倩), WANG S P (王世平), *et al.* Steam-chest molding of expanded thermoplastic polyurethane bead foams and their mechanical properties[J]. *Chemical Engineering Science (化学工程科学)*, 2017, 174: 337-346.
- [22] PIERCE B F, BROWN A H, SHEARES V V. Thermoplastic poly(ester urethane)s with novel soft segments[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(11): 3866-3873.
- [23] KANNAN M, BHAGAWAN S, THOMAS S, *et al.* Comparison of theory with experimental data for nanoclay-filled TPU/PP blend[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(41): 13379-13392.
- [24] WANG X C (王鑫超), XIN J (辛静), PENG Y Y (彭一燕), *et al.* The effect of nanoclay on the crystallization behavior, microcellular structure, and mechanical properties of thermoplastic polyurethane nanocomposite foams[J]. *Polymer Engineering & Science (聚合物工程与科学)*, 2016, 56(3): 319.
- [25] YE S K (叶树凯), LIU Y C (刘玉澈), ZHU J J (朱建嘉), *et al.* Mechanical properties of microcellular and nanocellular thermoplastic polyurethane nanocomposite foams created using supercritical carbon dioxide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research (工业与工程化学研究)*, 2017, 56: 8499.
- [26] SUN X F, KHARBAS H, TURNG L S, *et al.* Fabrication of highly expanded thermoplastic polyurethane foams using microcellular injection molding and gas-laden pellets[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2015, 55(11): 2643-2652.
- [27] NEMAT J H, BARZEGARI M R, NOFAR M, *et al.* Crystallization of hard segment domains with the presence of butane for microcellular thermoplastic polyurethane foams[J]. *Polymer*, 2014, 55: 651.
- [28] HUANG A (黄安), PENG X F (彭向芳), JING L S (荆立生). *In-situ* fibrillated polytetrafluoroethylene (PTFE) in thermoplastic polyurethane (TPU) via melt blending: Effect on rheological behavior, mechanical properties, and microcellular foamability[J]. *Polymer: The International Journal for the Science and Technology of Polymers (聚合物: 聚合物科学技术国际杂志)*, 2018, 134: 263.
- [29] GE C B (葛成标), ZHAI W T (翟文涛). Cellular thermoplastic polyurethane (TPU) thin film: Preparation, elasticity, and thermal insulation performance[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research (工业与工程化学研究)*, 2018, 57(13): 4688-4696.
- [30] ZHU J J (朱建嘉), YE S K (叶树凯), PENG S P (彭胜平), *et al.* Preparation of microporous thermoplastic polyurethane by low-temperature supercritical CO₂ foaming[J]. *Journal of Cellular Plastics (细胞塑科学报)*, 2017, 53(2): 135-150.
- [31] WANG Z J (王振军), MA C Y (马晨阳), ZHANG C Y (张春雨), *et al.* Study on all water foaming of rigid polyurethane foam and design of high-performance formula[C]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing (IOP 会议系列: 地球与环境科学), 2020, 446.
- [32] THIRUMAL M, KHASTGIR D, SINGHA N K, *et al.* Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 108(3): 1810-1817.
- [33] MURAYAMA S, FUKUDA K, KIMURA T, *et al.* Water-blown polyurethane rigid foam modified with maleate[J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2005, 41(4): 373-387.
- [34] XIONG J (熊军), SUN F (孙芳), DU H G (杜洪光). Determination of isocyanate group in polyurethane by acetone-din-butylamtitration[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory (分析试验室)*, 2007(8): 73-76.

(上接第 612 页)

- [7] OISHI Y, OGASAWARA K, HIRAHARA H, *et al.* Synthesis of alicyclic polyimides by the silylation method[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2001, 14(1): 37-40.
- [8] WEN P, HE R, LI X D, *et al.* Soluble polyimide as liquid crystal perpendicular alignment layer[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(1): 755-765.
- [9] QIU G, MA W, WU L, *et al.* Low dielectric constant polyimide mixtures fabricated by polyimide matrix and polyimide microsphere fillers[J]. *Polymer International*, 2020, 69(5): 485-491.
- [10] ZHANG P, ZHANG L, ZHANG K, *et al.* Preparation of polyimide films with ultra-low dielectric constant by phase inversion[J]. *Crystals*, 2021, 11(11): 1383.
- [11] CAI X, DONG X, LV W, *et al.* Synergistic enhancement of thermal conductivity for low dielectric constant boron nitride-polytetrafluoroethylene composites by adding small content of graphene nanosheets[J]. *Composites Communications*, 2020, 17: 163-169.
- [12] TSAI M H, WHANG W T. Low dielectric polyimide/poly(silsesquioxane)-like nanocomposite material[J]. *Polymer*, 2001, 42(9): 4197-4207.
- [13] HUANG C, LI J, XIE G, *et al.* Low-dielectric constant and low-temperature curable polyimide/poss nanocomposites[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304(12): 1900505.
- [14] PENG W F, LEI H Y, QIU L H, *et al.* Perfluorocyclobutyl-containing transparent polyimides with low dielectric constant and low dielectric loss[J]. *Polymer Chemistry*, 2022, 13(26): 3949-3955.
- [15] SU C, LIU P, YUE J, *et al.* High-transparency and colorless polyimide film prepared by inhibiting the formation of chromophores[J]. *Polymers*, 2022, 14(19): 4242.
- [16] XUE C (薛超), XIAO G M (肖国民), GAO L J (高李璟), *et al.* Synthesis and properties of polyimides based on pyridine-containing fluorinated diamine[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(7): 1464-1469.
- [17] TAN J, XIE F, HUANG J, *et al.* Rational design of high-performance soluble intrinsic black polyimide with full absorption of visible light[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 192(23): 112062.
- [18] ZHANG S, LI Y, MA T, *et al.* Organosolubility and optical transparency of novel polyimides derived from 2,7-bis(4-aminophenoxy)-spiro(fluorene-9,9'-xanthene)[J]. *Polymer Chemistry*, 2010, 1(4): 485-493.
- [19] ZHANG S J, BU Q Q, LI Y F, *et al.* High organosolubility and optical transparency of novel polyimides derived from 2,7-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)-spiro(fluorene-9,9'-xanthene)[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 128(3): 392-399.
- [20] ZUO H T, GAN F, DONG J, *et al.* Highly transparent and colorless polyimide film with low dielectric constant by introducing meta-substituted structure and trifluoromethyl groups[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2021, 39(4): 455-464.
- [21] LI H J, KONG X Y, WANG S X, *et al.* Sustainable dielectric films with ultralow permittivity from soluble fluorinated polyimide[J]. *Molecules*, 2023, 28(7): 3095.