

# 聚酯型聚氨酯弹性体的制备及性能

曲 淼, 李继新\*

(沈阳工业大学 石油化工学院, 辽宁 辽阳 111003)

**摘要:** 以己二酸和 1,4-丁二醇 (BDO) 为原料、戊二酸环氧己烷二酯二醇 (GCHD) 为改性剂, 对聚己二酸丁二醇酯进行改性制备了聚酯 (PBCHA); 然后, 以 PBCHA 为软段、二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI) 为硬段、二月桂酸二丁锡 (DBTL) 为催化剂, 经聚合反应制备了聚酯型聚氨酯弹性体 (PUE)。采用 FTIR、<sup>1</sup>HNMR 对 PBCHA 进行了表征, 测试了其酸值、羟值及黏均相对分子质量。通过正交实验, 探究了 HMDI 和 DBTL 含量 (以 HMDI 和 PBCHA 的总质量计, 下同)、GCHD 添加量 (以 BDO 的物质的量计, 下同) 对 PUE 热稳定性、低温性能、力学性能的影响。结果表明, 由 GCHD 添加量为 2%~6% 制备的 PBCHA, 酸值均  $\leq 0.30$  mg(KOH)/g, 羟值在 36.49~40.04 mg(KOH)/g 之间, 黏均相对分子质量 (6079~6997), 呈不规律变化。由 HMDI 含量 21%、GCHD 添加量 4%、DBTL 含量 0.80% 制备的 PUE-5 表现出最优的综合性能, 其失重 10%、50% 时的温度分别为 307.42、360.26 °C, 最大热降解速率时的温度为 392.40 °C, 玻璃化转变温度为 -39.01 °C, 拉伸强度为 16.44 MPa, 断裂伸长率为 1627.31%。

**关键词:** 戊二酸环氧己烷二酯二醇; 改性聚己二酸丁二醇酯; 热性能; 力学性能; 聚酯型聚氨酯弹性体; 功能材料

中图分类号: TQ334.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 03-0551-07

## Preparation and properties of polyester-type polyurethane elastomer

QU Miao, LI Jixin\*

(School of Petrochemical Technology, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, Liaoning, China)

**Abstract:** Polyester (PBCHA) was prepared by modifying polybutanediol adipate, which were obtained from adipic acid and 1,4-butanediol (BDO), with glutarate epoxy cyclohexanedil glycol (GCHD), and used as soft segment, with dicyclohexylmethane diisocyanate (HMDI) as hard segment and dibutyltin dilaurate (DBTL) as catalyst to synthesize polyester-type polyurethane elastomer (PUE). PBCHA was characterized by FTIR and <sup>1</sup>HNMR, while its acid value, hydroxyl value and viscosity-average relative molecular mass were measured. Through orthogonal experiments, the effects of HMDI and DBTL content (based on the total mass of HMDI and PBCHA, the same below) and GCHD addition amount (based on the substance amount of BDO, the same below) on the thermal stability, low temperature properties and mechanical properties of PUE were investigated. The results showed that the PBCHA prepared with a GCHD addition amount of 2%~6% displayed acid value  $\leq 0.30$  mg(KOH)/g, hydroxyl value of 36.49~40.04 mg(KOH)/g, and viscosity-average relative molecular mass of 6079~6997, indicating irregular changes. PUE-5 prepared with HMDI content of 21%, GCHD addition amount of 4% and DBTL content of 0.80% exhibited the best comprehensive performance, with the temperature at 10% and 50% weight loss of 307.42 °C and 360.26 °C, respectively, the temperature at the maximum thermal degradation rate of 392.40 °C, the glass transition temperature of -39.01 °C, the tensile strength of 16.44 MPa, and the elongation at break of 1627.31%.

**Key words:** glutarate epoxy cyclohexane diglycol; modified polybutylene adipate; thermal properties; mechanical properties; polyester-type polyurethane elastomers; functional materials

聚氨酯弹性体 (PUE) 是一种通过多元有机异氰酸酯和多元醇化合物发生亲核反应制备的嵌段型高分子材料<sup>[1-4]</sup>。在微观形态上, PUE 体现为热力学不相容的硬段和软段, 表现为微相分离<sup>[5-8]</sup>。其拥有其他塑料、橡胶无法比拟的综合性能<sup>[2]</sup>, 可采用高分子材料中的任意一种常规模式进行加工, 例如: 挤出、熔融注射、吹塑等<sup>[9-11]</sup>。PUE 具有性能可调节范围广、强度高、耐油、耐腐蚀、减震等优异性能, 广泛应用于国民经济各个行业<sup>[12-14]</sup>。

近年来, 研究人员已设计出匹配市场需求的不同种类的 PUE<sup>[15-17]</sup>。JIN 等<sup>[18]</sup>制备了不同软段的 PUE, 结果发现, 聚醚型 PUE 的热性能较差, 但低温性能更好; PUE 的相对分子质量对其力学性能影响较弱, 而硬段的结晶度对 PUE 性能的影响更显著, 相同条件下, 聚酯型 PUE 的硬段相对结晶度明显高于聚醚型 PUE, 力学性能更好。景欣等<sup>[19]</sup>以 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 和 1,4-丁二醇 (BDO) 为硬段, 聚己内酯、聚碳酸酯二醇、改性聚己二酸丁二醇酯 (PBA)、聚四氢呋喃多元醇分别为软段, 制备了一系列 PUE, 结果表明, 聚酯型的耐热性更好, 且以聚己内酯型 PUE 的热稳定性和力学性能最高, 这是因为, 酯基极性大, 易与 N—H 键形成氢键, 增强分子间作用力。尽管 PUE 具有众多优点, 但其耐热性较差, 长期使用温度不能 >80 °C, 短期使用温度上限为 120 °C, 这些都限制了 PUE 使用范围。戊二酸环己烷二酯二醇 (GCHD) 含有环己基、六元脂环两种刚性结构, 有望提高 PUE 的耐热性。

本文拟采用 GCHD 对聚己二酸丁二醇酯 (PBA) 进行改性, 来制备聚酯 (PBCHA), 然后分别以 PBCHA 和二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI) 为软段和硬段, 经聚合反应制备 PUE, 采用正交实验优

化制备工艺, 通过综合热分析仪、差示扫描量热仪、微机控制电子万能试验机, 测试其性能, 以期为拓展 PUE 的应用范围提供技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

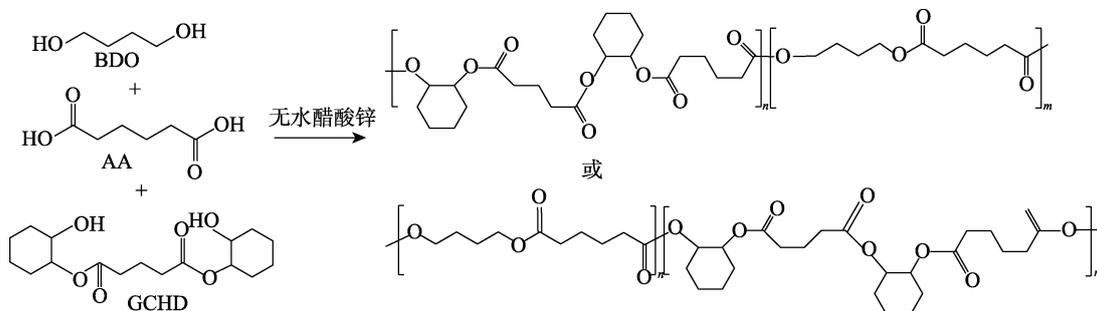
己二酸 (AA)、BDO、无水醋酸锌, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; HMDI, 化学纯, 万华化学集团股份有限公司; 二月桂酸二丁锡 (DBTL), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; GCHD, 自制<sup>[20]</sup>。

XLB-DY 平板硫化机, 青岛华博机械科技有限公司; D30KP 型乌氏黏度计, 德国 LACDA 公司; TENSOR II 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、ARX-400 型核磁共振波谱仪 (NMR), 德国 Bruker 公司; 822E 型差示扫描量热仪 (DSC), 瑞士 Mettler Toledo 公司; CMT6104 型微机控制电子万能试验机, 深圳市新三思材料检测有限公司; HCT-4 型综合热分析仪 (TGA), 北京恒久实验设备有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 PBCHA 的制备

按照  $n(\text{BDO}) : n(\text{AA}) = 1.3 : 1.0$  (醇酸比), GCHD 添加量 (以 BDO 的物质的量计, 下同) 4%, 称取单体 AA 65.763 g、BDO 50.612 g、改性剂 GCHD 7.685 g、无水醋酸锌 0.310 g, 将其加入到装有温度计、搅拌器、冷凝管的三口瓶中, 在氮气保护下, 搅拌升温至 190 °C, 进行酯化反应。酯化反应结束后, 于 210 °C、0.06~0.07 MPa 条件下预缩聚, 然后于 210 °C、0.1 MPa 条件下终缩聚。反应结束, 即可得到约 70 g 淡黄色透明的黏稠液体 PBCHA, 记为 PBCHA4%, 保存备用, 具体反应式如下所示。



采用制备 PBCHA4% 相同的方法和步骤, 调整 GCHD 添加量为 2%、3%、5%、6%, 将制备的 PBCHA 分别记为 PBCHA2%、PBCHA3%、PBCHA5%、PBCHA6%。

#### 1.2.2 PUE 的制备

采用一步法制备 PUE。在装有电动搅拌装置、

加热装置、温度计和真空接口的四口烧瓶中, 分别加入 60 g PBCHA。升温至 100~120 °C, 在真空度 0.1 MPa 下脱水 1~2 h。然后降温至 70~80 °C, 加入一定含量 (以 PBCHA 和 HMDI 总质量计, 下同) 的 HMDI 和催化剂 DBTL。快速搅拌, 脱气。待 HMDI 全部滴入进反应器内, 缓慢升温至 100 °C。反应 4 h,

待反应完成, 停止搅拌。最后解除真空, 将反应物倒入已预热的标准模具中, 在平板硫化机内于 90 °C、8 MPa 压力下, 硫化 30 min, 室温 (25 °C) 静置 1 周, 得到熟化的 PUE。

### 1.2.3 正交实验设计

采用  $L_9(3)^3$  正交表进行实验, 实验选取 HMDI 含量 ( $A$ )、GCHD 添加量 ( $B$ ) 和 DBTL 含量 ( $C$ ) 为考察指标, 见表 1, 以 TGA、DSC 和力学性能测试数据为评定指标。

表 1 正交实验水平因素

Table 1 Factors and factor levels of orthogonal experiment

|   | 因素          |              |             |
|---|-------------|--------------|-------------|
|   | A HMDI 含量/% | B GCHD 添加量/% | C DBTL 含量/% |
| 1 | 19          | 2            | 0.70        |
| 2 | 21          | 4            | 0.75        |
| 3 | 23          | 6            | 0.80        |

### 1.3 表征与测试

**FTIR 测试:** KBr 压片法, 波数范围 4000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次。NMR 测试: 溶剂为氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ ), 内标物为四甲基硅烷 (TMS), 表征 PBCHA 化学结构。依照 GB/T 12008.3—2009 测定酸值和羟值。采用乌氏黏度计测定黏均相对分子质量。依照 GB/T 528—2009 测试拉伸性能及断裂伸长率, 拉伸速率 100 mm/min。

**TGA 测试:** 氮气气氛, 以 10 °C/min 的升温速率从室温升至 600 °C。DSC 测试: 氮气气氛, 以 10 °C/min 的升温速率从 -45 °C 升温至 100 °C 保温 5 min。再以 10 °C/min 的降温速率降温至 -45 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PBCHA 的表征

#### 2.1.1 FTIR 分析

图 1 为 BDO、AA、GCHD、PBCHA2%、PBCHA4% 和 PBCHA6% 的 FTIR 谱图。

从图 1 可以看出, 1683  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 AA 上 C=O 键的伸缩振动; 3288  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 BDO 上—OH 的伸缩振动; 3427  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 GCHD 上—OH 的伸缩振动, 1721  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C=O 键的伸缩振动<sup>[20]</sup>。对比 GCHD、BDO、AA 的 FTIR 谱图, PBCHA6% 在 3288、3427、1683 和 1721  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰消失, 1726  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 C=O 键的伸缩振动, 1156  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 C—O—C 键的伸缩振动。对比 PBCHA2%、PBCHA4%、PBCHA6% 的 FTIR 谱图, 三者的特征峰近乎相同。综上分析, 成功制备了 PBCHA2%、PBCHA4%、PBCHA6%。

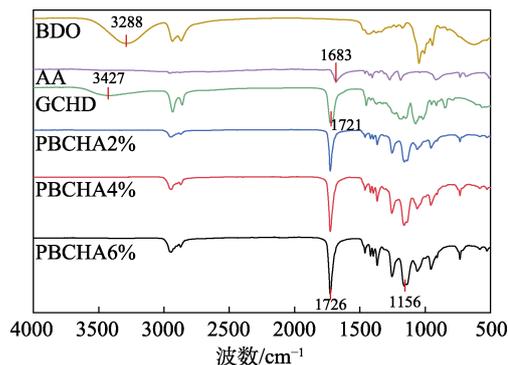


图 1 BDO、AA、GCHD、PBCHA2%、PBCHA4% 和 PBCHA6% 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of BDO, AA, GCHD, PBCHA2%, PBCHA4% and PBCHA6%

#### 2.1.2 $^1\text{H}$ NMR 测试

图 2 为 PBCHA2% 的  $^1\text{H}$ NMR 谱图。

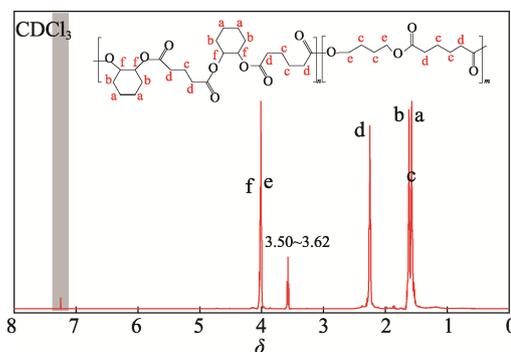


图 2 PBCHA2% 的  $^1\text{H}$ NMR 谱图

Fig. 2  $^1\text{H}$ NMR spectrum of PBCHA2%

从图 2 可以看出,  $\delta$  1.53~1.58、1.59~1.60、1.61~1.63、2.23~2.26、4.00~4.01、4.02~4.04 分别为 Ha、Hc、Hb、Hd、He、Hf 的信号峰;  $\delta$  3.50~3.62 处为游离的羟基氢质子信号峰, 证明 PBCHA2% 的主要封端物质为羟基。结合 FTIR 谱图, 可判断出已成功制备出 PBCHA2%。

#### 2.1.3 物性参数分析

表 2 为 PBCHA 的酸值、羟值及黏均相对分子质量。

表 2 PBCHA 的酸值、羟值及黏均相对分子质量  
Table 2 Acid value, hydroxyl value, and viscosity-average relative molecular mass of PBCHA

| 样品      | 酸值/<br>[mg(KOH)/g] | 羟值/<br>[mg(KOH)/g] | 黏均相对<br>分子质量 |
|---------|--------------------|--------------------|--------------|
| PBCHA2% | 0.27               | 40.04              | 6997         |
| PBCHA3% | 0.30               | 39.07              | 6536         |
| PBCHA4% | 0.18               | 38.54              | 6397         |
| PBCHA5% | 0.24               | 36.49              | 6635         |
| PBCHA6% | 0.20               | 37.38              | 6079         |

从表 2 可以看出, 5 种 PBCHA 的酸值均  $\leq 0.30 \text{ mg(KOH)/g}$ , 羟值处于  $36.49\sim 40.04 \text{ mg(KOH)/g}$  之间, 黏均相对分子质量 ( $6079\sim 6997$ ) 呈不规律变化。

2.2 正交实验结果分析

表 3 为正交实验结果。即各因素对 PUE 材料的 TGA、DSC、拉伸强度、断裂伸长率的影响。由表 3 可知, 以 TGA 作为评价指标时, 失重 10% 时的温度 ( $T_{10\%}$ ) 的影响因素排序为:  $A$  (HMDI 含量)  $> B$  (GCHD 添加量)  $> C$  (DBTL 含量); 失重 50% 时的温度 ( $T_{50\%}$ ) 的影响因素  $A > B > C$ ; 最大热降解速率时的温度 ( $T_{\max}$ ) 的影响因素  $A > B > C$ , 表明 HMDI 含量对  $T_{10\%}$ 、 $T_{50\%}$ 、 $T_{\max}$  影响最大, GCHD 添加量影响次之, DBTL 添加量对其影响较小。DBTL 添加量  $< 0.70\%$ , 该反应发生不完全, DBTL 添加量  $> 0.8\%$ , 反应速率过快, 难以控制, 聚合物链的增长不均匀, 影响产品的黏均相对分子质量及其分布等。通过  $K$  值计算综合来看, 耐热性最好的为 PUE-7 (HMDI 含量 23%、GCHD 添加量 2%、DBTL 含量 0.80%)。以  $T_g$  作为评价指标, 从表 3 可以看出,  $T_g$  的影响因素大小排序为:  $A > B > C$ ,

表明 HMDI 含量对 PUE 的耐低温性能影响最大。从表 3 的  $K$  值可知, PUE-5 (HMDI 含量 21%、GCHD 添加量 4%、DBTL 含量 0.80%) 的耐低温性能最好。以拉伸强度作为评价指标, 从表 3 可以看出, 拉伸强度的影响因素  $R$  值大小排序为:  $B > A > C$ , 表明 PUE 的拉伸强度主要受 GCHD 添加量的影响, HMDI 含量的影响较小, DBTL 含量影响最小, 最优配方为 PUE-5 (HMDI 含量 21%、GCHD 添加量 4%、DBTL 含量 0.80%)。以断裂伸长率作为评价指标, 从表 3 可以看出, 断裂伸长率的影响因素  $R$  值大小排序为:  $B > A > C$ , 表明 PUE 的断裂伸长率主要受 GCHD 添加量的影响, HMDI 含量的影响较小, DBTL 含量影响最小, 最优配方为 PUE-1 (HMDI 含量 19%、GCHD 添加量 2%、催化剂含量 0.70%)。

综合考虑耐热性、耐低温性、力学性能, 最为优异的是 PUE-5, 其制备条件为: HMDI 含量 21%、GCHD 添加量 4%、DBTL 含量 0.80%。PUE-5 的  $T_{10\%}$ 、 $T_{50\%}$ 、 $T_{\max}$  分别为  $307.42$ 、 $360.26$ 、 $392.40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_g$  为  $-39.01 \text{ }^\circ\text{C}$ , 拉伸强度为  $16.44 \text{ MPa}$ , 断裂伸长率为  $1627.31\%$ 。

表 3 正交实验结果  
Table 3 Results of orthogonal experiment

| PUE   | 因素                        |        |        | TGA                       |                           |                           | DSC                       |                      | 力学性能         |             |         |
|-------|---------------------------|--------|--------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------|--------------|-------------|---------|
|       | A                         | B      | C      | $T_{10\%}/^\circ\text{C}$ | $T_{50\%}/^\circ\text{C}$ | $T_{\max}/^\circ\text{C}$ | $T_g/^\circ\text{C}$      | $T_m/^\circ\text{C}$ | 拉伸强度/<br>MPa | 断裂伸长<br>率/% |         |
| PUE-1 | 1                         | 1      | 1      | 302.65                    | 350.89                    | 384.91                    | -33.68                    | 49.73                | 9.61         | 2337.38     |         |
| PUE-2 | 1                         | 2      | 2      | 300.46                    | 349.14                    | 375.10                    | -35.34                    | 49.84                | 12.45        | 2002.48     |         |
| PUE-3 | 1                         | 3      | 3      | 276.37                    | 347.21                    | 365.19                    | -37.16                    | —                    | 8.48         | 1788.21     |         |
| PUE-4 | 2                         | 1      | 2      | 313.58                    | 362.75                    | 396.52                    | -37.82                    | 51.26                | 15.67        | 2184.25     |         |
| PUE-5 | 2                         | 2      | 3      | 307.42                    | 360.26                    | 392.40                    | -39.01                    | 49.67                | 16.44        | 1627.31     |         |
| PUE-6 | 2                         | 3      | 1      | 306.25                    | 353.31                    | 380.06                    | -37.85                    | —                    | 12.02        | 1402.24     |         |
| PUE-7 | 3                         | 1      | 3      | 325.65                    | 372.69                    | 405.95                    | -37.00                    | 49.78                | 10.61        | 1666.21     |         |
| PUE-8 | 3                         | 2      | 1      | 318.08                    | 367.22                    | 394.68                    | -38.68                    | —                    | 13.29        | 1553.35     |         |
| PUE-9 | 3                         | 3      | 2      | 309.72                    | 361.68                    | 391.74                    | -37.17                    | —                    | 4.73         | 859.08      |         |
|       | $T_{10\%}/^\circ\text{C}$ |        |        | $T_{50\%}/^\circ\text{C}$ |                           |                           | $T_{\max}/^\circ\text{C}$ |                      |              |             |         |
| $K_1$ | 293.16                    | 313.96 | 308.99 | $K_1$                     | 349.08                    | 362.11                    | 357.14                    | $K_1$                | 375.07       | 395.79      | 386.55  |
| $K_2$ | 309.08                    | 308.65 | 307.92 | $K_2$                     | 358.77                    | 358.87                    | 357.86                    | $K_2$                | 389.66       | 387.39      | 387.79  |
| $K_3$ | 317.82                    | 297.45 | 303.15 | $K_3$                     | 367.20                    | 354.07                    | 360.05                    | $K_3$                | 397.46       | 379.00      | 387.85  |
| $R_K$ | 24.66                     | 16.51  | 5.84   | $R_K$                     | 18.12                     | 8.04                      | 2.91                      | $R_K$                | 22.39        | 16.79       | 1.30    |
|       | $T_g/^\circ\text{C}$      |        |        | 拉伸强度/MPa                  |                           |                           | 断裂伸长率/%                   |                      |              |             |         |
| $K_1$ | -35.39                    | -36.17 | -36.74 | $K_1$                     | 10.18                     | 11.96                     | 11.64                     | $K_1$                | 2042.69      | 2062.61     | 1764.32 |
| $K_2$ | -38.23                    | -37.68 | -36.78 | $K_2$                     | 14.71                     | 14.06                     | 10.95                     | $K_2$                | 1737.93      | 1728.38     | 1681.94 |
| $K_3$ | -37.62                    | -37.39 | -37.72 | $K_3$                     | 9.54                      | 8.41                      | 11.84                     | $K_3$                | 1359.55      | 1349.84     | 1693.91 |
| $R_K$ | -2.23                     | -1.51  | -0.98  | $R_K$                     | 5.17                      | 5.65                      | 0.89                      | $R_K$                | 683.14       | 712.77      | 82.38   |

注:  $T_g$  为玻璃化转变温度;  $T_m$  为熔点; “—” 表示无此数据。

### 2.3 FTIR 分析

图3为PUE-1~PUE-9的FTIR谱图。

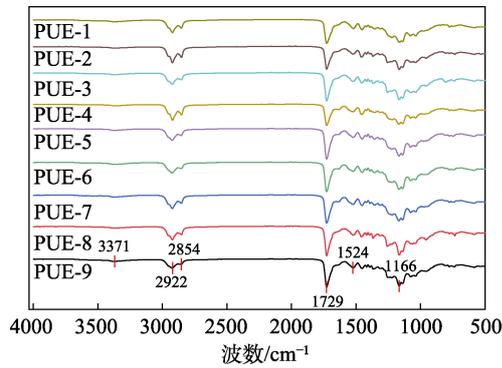


图3 PUE-1~PUE-9的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of PUE-1~PUE-9

从图3可以看出, 3371  $\text{cm}^{-1}$ 附近的宽峰为HMDI中N—H键的伸缩振动<sup>[21]</sup>; 2922~2853  $\text{cm}^{-1}$ 处为饱和烃基(—CH<sub>2</sub>、—CH<sub>3</sub>)的伸缩振动吸收峰; 2270  $\text{cm}^{-1}$ 附近无强吸收峰, 表明PUE中无大量异氰酸酯基(—N=C=O)存在; 1729  $\text{cm}^{-1}$ 处的强吸收峰为—NHCOO—中C—O键的伸缩振动的重合; 1524  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为—N—H面内弯曲振动和—C—N伸缩振动的重合; 1166  $\text{cm}^{-1}$ 处为酯基中C—O键的伸缩振动吸收峰。结果表明, HMDI与PBCHA发生了聚合反应, 生成了聚酯型PUE。

### 2.4 TGA 分析

图4为PUE-2、PUE-5和PUE-8的TGA曲线。

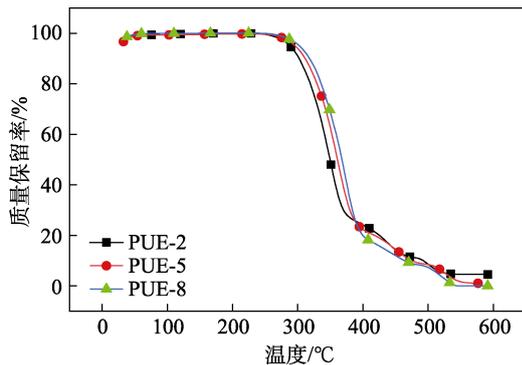


图4 PUE-2、PUE-5和PUE-8的TGA曲线

Fig. 4 TGA curves of PUE-2, PUE-5 and PUE-8

从图4和表3可以看出, 在GCHD添加量(4%)相同的情况下, 随着HMDI含量的增加, PUE的 $T_{10\%}$ 、 $T_{50\%}$ 、 $T_{\text{max}}$ 均呈上升趋势。这是因为, 作为硬段的HMDI, 其含量越高, 刚性基团相对含量越高, 耐热性越强。

图5为PUE-4、PUE-5和PUE-6的TGA曲线。

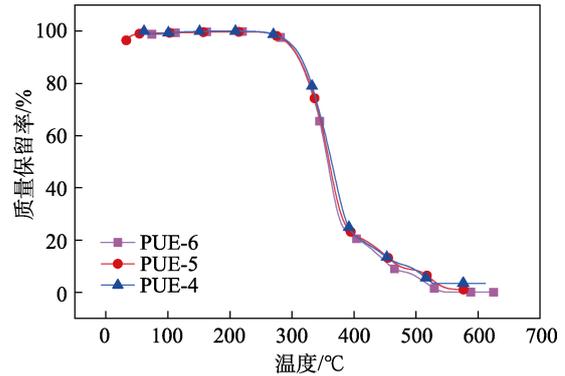


图5 PUE-4、PUE-5和PUE-6的TGA曲线

Fig. 5 TGA curves of PUE-4, PUE-5 and PUE-6

从图5和表3可以看出, 在HMDI含量(21%)相同的情况下, 随着GCHD添加量的增加, 其 $T_{50\%}$ 和 $T_{\text{max}}$ 均逐渐降低。这是因为, 随着共聚组分GCHD添加量的增加, GCHD中的环己基在PBCHA中能产生较大的位阻效应, 导致聚酯本身结构规整性受到较大程度的破坏, 降低热稳定性, 而PUE在热分解软段初期阶段, 主要是大分子链中酯键的破坏, GCHD添加量的增加, 会导致PBCHA中的酯键相对含量增加, 从而降低了PUE的 $T_{50\%}$ 和 $T_{\text{max}}$ 。而 $T_{10\%}$ 主要是硬段热分解, HMDI含量相同的情况下, 在不同GCHD添加量体系中差别不大。由于软段中GCHD添加量的增加, 导致环己基刚性基团增加, 因此PUE在更高的温度下开始分解, 表现为TGA曲线在较高的温度下显示出更高的残炭率, TGA曲线随着GCHD添加量的增加而下移。

### 2.5 DSC 分析

图6为PUE-1~PUE-9的DSC曲线。

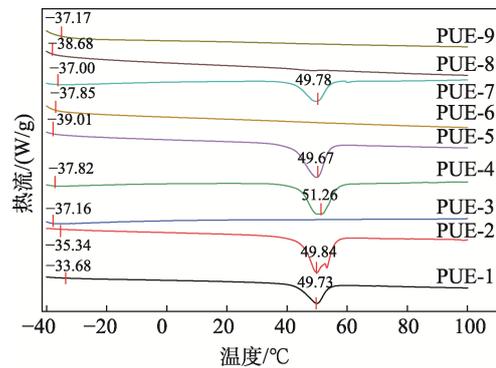


图6 PUE-1~PUE-9的DSC曲线

Fig. 6 DSC curves of PUE-1~PUE-9

固定HMDI含量19%, 改变GCHD添加量, 结合图6和表3可以看出, 随着GCHD添加量的增加,  $T_g$  (-33.68~37.16  $^{\circ}\text{C}$ )呈下降趋势。这是因为, GCHD含有不对称刚性基团, 随着GCHD添加量的

增加, 不对称刚性基团相对含量增加, 提高了聚合物链的自由度, 加强了软段的柔顺性, 降低了链段之间的相互约束, 导致无序性增加, 分子之间相互作用力减弱, 实现在较低温度下发生链段运动。

固定 HMDI 含量 21%, 结合图 6 和表 3 可以看出, 随着 GCHD 添加量的增加,  $T_g$  呈先降低后增加的趋势。这是因为, GCHD 添加量的增加带来不对称刚性基团增加, 导致软段的链结构变得更加复杂, 限制了链间的运动, 因此  $T_g$  下降。当 GCHD 添加量为 6% 时, 链的刚性进一步增强, 微相分离结构增加,  $T_g$  开始呈上升趋势。

固定 HMDI 含量为 23% 时,  $T_g$  变化趋势同 HMDI 含量 21% 时。

当 GCHD 添加量 2%、4% 或 6%, 固定 HMDI 含量在 19%~21%, 可以发现, 随着 GCHD 添加量的增加,  $T_g$  呈现下降趋势; 当 HMDI 含量为 23% 时呈上升趋势。HMDI 含量为 19% 和 21%, 随着 HMDI 含量增加, 聚合物整体刚性增强, 链段的运动性降低,  $T_g$  下降, 当 HMDI 含量达到 23% 时, 链段之间的相互作用力增加, 链的流动性受到抑制, 导致  $T_g$  上升。

固定 GCHD 添加量 2%, 随着 HMDI 含量(19%、21%、23%) 的增加,  $T_m$  呈先增加后降低的趋势。表明硬段(HMDI)和软段(聚酯 PBCHA)的比例对 PUE 的微相形态有很大的影响。这是因为, 从熵的角度看, HMDI 含量较低, 则形成的硬段长度较短, 与 PUE 中的软段相容性增加, 硬段链长随着 HMDI 含量逐渐变长<sup>[22]</sup>, 相分离程度得到改善。PUE 受硬段长度影响, 有临界硬段说法, 当提高 HMDI 含量, 硬段之间形成的结晶域、结晶含量会增加, 结晶尺寸增加会产生较厚的晶面, 因此,  $T_m$  随着上升<sup>[23]</sup>, 也表明硬段结晶结构排列越规整; 当 HMDI 含量提高到 23% 时, 相分离逐渐减小, 这是因为, 更强的氢键作用使 PUE 的硬段运动能力受阻, 硬段结构被困于软段结构中<sup>[24]</sup>, 软段起主导作用, 而软段中的环己基会破坏 PUE 的硬段的有序排列导致硬段结晶晶层逐渐变薄, 因此  $T_m$  下降<sup>[25]</sup>。

固定 GCHD 添加量 4%, 随着 HMDI 含量(19%、21%、23%) 的增加,  $T_m$  呈下降趋势直至消失。这是因为, GCHD 中含有不对称刚性基团, 导致聚合物链的无序排列, 增加链的扭曲和交错程度, 削弱结晶性。在 HMDI 含量 19% 时, 出现两个  $T_m$ , 这是因为, 不对称的 GCHD 添加量的增多, 导致聚合物链的构象发生变化, 链段之间的相互作用形成不同的有序区, 使  $T_m$  分裂, 这些相互作用达到一定程度后,  $T_m$  重新合并成一个峰。其中, 与软段连接较近

硬段会聚集成较低的  $T_m$ , 与软段相距远的硬段形成较高的  $T_m$ <sup>[22]</sup>。

固定 GCHD 添加量 6%, PUE(PUE-3、PUE-6、PUE-9) 无明显  $T_m$  出现, 表明 GCHD 可以破坏 PBCHA 结构规整性。这是因为, 软段(聚酯 PBCHA) 形成无定形态, 制备的 PUE 以橡胶态为主, 在室温及体温下为无定型弹性体。

HMDI 含量为 19% 或 21% 固定不变时, 改变 GCHD 添加量, 可以发现, 随着 GCHD 添加量增加,  $T_m$  呈现下降趋势, 当 GCHD 添加量达 6% 时, 无明显  $T_m$  出现。这是因为, GCHD 含有不对称刚性基团, GCHD 添加量的增加提高了刚性基团的相对含量, 使 PUE 链段无序性增加, 减弱了分子之间相互作用, 提高了软段柔顺性, 增强了软段的流动性, 降低了硬段对熔化过程的束缚力, 达到一定状态时变成无定型弹性体。

固定 HMDI 含量 23%, 随着 GCHD 添加量的增加,  $T_m$  逐渐消失。这是因为, GCHD 中的不规则刚性基团增加, 导致 PUE 链段无序性加强, 进而成为无定型弹性体。

## 2.6 力学性能分析

从表 3 还可以看出, 固定 GCHD 添加量, 随着 HMDI 含量(19%、21%、23%) 的增加, PUE 的拉伸强度呈先增大后减小的趋势, 其中, HMDI 的含量 21% 时, PUE-5 的拉伸强度最大, 为 16.44 MPa。这是因为, HMDI 含量增加使刚性链段增多, 分子链长度相对减小, 提高了硬段微区的规整性, 导致极性分子偶极间作用力增大且氢键化程度增大, 进而分子链间交联点增加, 交联程度增大, 因此, 需要更大的能量才能使材料发生形变, 于是拉伸强度增大。

固定 HMDI 含量不变, 随着 GCHD 添加量的增加, PUE 的拉伸强度先增加后下降。这是因为, GCHD 不是对称结构, 本身具有一定刚性, GCHD 添加量的增加会增强 PUE 承载能力, 导致拉伸强度增加; 而 GCHD 添加量为 4%~6% 时, 刚性基团增加过多, 导致应力在材料中不均匀分布, 因此, PUE 界面结合不良, 造成拉伸强度下降。

从表 3 可以看出, 固定 HMDI 含量不变, PUE 的断裂伸长率随着 GCHD 添加量的增加而下降。由于软段主要影响 PUE 的弹性性能, 而软段具有不对称结构, 又含有环己基刚性基团, GCHD 添加量的增加会进一步增强软段刚性, 限制链段滑移, 导致应力分布不均匀, 降低硬段于软段之间相互作用力, 因此, PUE 在受力过程中更容易断裂, 于是断裂伸长率下降。

### 3 结论

(1) 采用 GCHD 作为改性剂, 对 PBA 进行改性, 制备了聚酯 PBCHA, 然后以 PBCHA 为软段、HMDI 为硬段、DBTL 为催化剂, 经聚合反应制备了耐热性较强的 PUE, 为高耐热性的 PUE 的开发提供了新思路。

(2) 采用正交实验, 综合考虑耐热性、耐低温性、力学性能, 由 HMDI 含量 21%、GCHD 添加量 4%、DBTL 含量 0.80% 制备的 PUE-5 表现出最优的综合性能, 其失重 10%、50% 时的温度分别为 307.42、360.26 °C, 最大热降解速率时的温度为 392.40 °C, 玻璃化转变温度为 -39.01 °C, 拉伸强度为 16.44 MPa, 断裂伸长率为 1627.31%。

#### 参考文献:

- [1] WEI J (魏健). Synthesis and properties of thermoplastic polyurethane elastomer (TPU)[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology (青岛科技大学), 2020.
- [2] ZHAN S Q (战思琪). Preparation of functional polyurethane elastomer composites and their application in laminated glass[D]. Changchun: Changchun University of Technology (长春工业大学), 2023.
- [3] LEI W Q, FANG C Q, ZHOU X, *et al.* Morphology and thermal properties of polyurethane elastomer based on representative structural chain extenders[J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 653: 116-125.
- [4] HU J, YANG R H, ZHANG L, *et al.* Robust, transparent, and self-healable polyurethane elastomer *via* dynamic crosslinking of phenol-carbamate bonds[J]. *Polymer*, 2021, 222: 123674.
- [5] AKRAM N, ZIA K M, SATTAR R, *et al.* Thermomechanical investigation of hydroxyl-terminated polybutadiene-based linear polyurethane elastomers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(13): 47289.
- [6] KHADIVI P, SALAMI-KALAJAHI M, ROGHANI-MAMAQANI H, *et al.* Fabrication of microphase-separated polyurethane/cellulose nanocrystal nanocomposites with irregular mechanical and shape memory properties[J]. *Applied Physics A*, 2019, 125(11): 779.
- [7] SAHEBI J I, HADDADI-ASL V, MIRHOSSEINI M M. Effect of nanofiller content and confined crystallization on the microphase separation kinetics of polyurethane nanocomposites[J]. *Polymer Composites*, 2018, 40(S1): 422-430.
- [8] GUI H G, GUAN G W, ZHANG T, *et al.* Microphase-separated, hierarchical macroporous polyurethane from a nonaqueous emulsion-templated reactive block copolymer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 365: 369-377.
- [9] RASHMI B J, PRASHANTHA K. Rotational molding of thermoplastic polyurethane[J]. *AIP Conference Proceedings*, 2020, 2776(1): 030052.
- [10] HOU D F (候东飞). Continuous injection molding and properties of polyurethane modulus graded materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2019.
- [11] LI Y G (李亚光). Preparation and properties of polylactic acid and polyurethane elastomer composites[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology (西安理工大学), 2020.
- [12] HU S K (胡仕凯). Preparation, structure and properties of high heat-resistant thermoplastic polyurethane elastomers[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2020.
- [13] XUE X H (薛晓虎). Structure, synthesis and application of solvent-resistant polyurethane elastomers[J]. *Shanxi Chemical Industry (山西化工)*, 2023, 8(43): 22-25, 64.
- [14] WANG C L (王陈亮), PENG P P (彭盼盼), YANG J J (杨建军), *et al.* Preparation and properties of room-temperature self-healing polyurethane elastomers based on oxime ammonia bonds and disulfide bonds[J/OL]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024. DOI: 10.13550/j.jxhg.20240273.
- [15] KRÓL P, URAM E, KRÓL B, *et al.* Synthesis and property of polyurethane elastomer for biomedical applications based on nonaromatic isocyanates, polyesters, and ethylene glycol[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2020, 298(8): 1077-1093.
- [16] YANG S W, WANG S, DU X S, *et al.* Mechanically robust self-healing and recyclable flame-retarded polyurethane elastomer based on thermoreversible crosslinking network and multiple hydrogen bonds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123544.
- [17] KANBUR Y, TAYFUN U. Development of multifunctional polyurethane elastomer composites containing fullerene: Mechanical, damping, thermal, and flammability behaviors[J]. *Journal of Elastomers & Plastics*, 2018, 51(3): 262-279.
- [18] JIN X, GUO N S, YOU Z P, *et al.* Design and performance of polyurethane elastomers composed with different soft segments[J]. *Materials*, 2020, 13(21): 4991.
- [19] JING X (景欣), WANG J W (王军威), ZHAO Y H (赵雨花), *et al.* Study on heat resistance of polyurethane elastomer based on different soft segments[J]. *Polyurethane Industry (聚氨酯工业)*, 2019, 34(1): 16-19.
- [20] SUN Y T (孙屹亭). Preparation of epoxycyclohexane dil glycol modified pet and its crystallinity[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology (沈阳工业大学), 2023.
- [21] SONG W S (宋文生), ZHANG L (张琳), DENG Y L (邓英丽), *et al.* Study on properties of thermoplastic polyester polyurethane elastomer based on MDI[J]. *Elastomer (弹性体)*, 2011, 21(2): 16-19.
- [22] HE Y, XIE D L, ZHANG X Y. The structure, microphase-separated morphology, and property of polyurethanes and polyureas[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(21): 7339-7352.
- [23] NOZAKI S, MASUDA S, KAMITANI K, *et al.* Superior properties of polyurethane elastomers synthesized with aliphatic diisocyanate bearing a symmetric structure[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(3): 1008-1015.
- [24] GARRETT J T, RUNT J, LIN J S. Microphase separation of segmented poly(urethane urea) block copolymers[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(17): 6353-6359.
- [25] CHEN K, LIU R W, ZOU C, *et al.* Linear polyurethane ionomers as solid-solid phase change materials for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2014, 130: 466-473.