

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.07.022

胶粉含量对低生热聚氨酯/超细全硫化丁腈橡胶弹性体性能的影响

张强^{1,2}, 刘志明¹, 贺茂勇³

(1. 北京交通大学机械与电子控制工程学院, 北京 100044; 2. 山西泰宝密封技术有限公司, 太原 030032;
3. 太原工业学院材料工程系, 太原 030008)

摘要: 高动态生热限制了传统4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯基聚氨酯(PUR)弹性体在轮胎领域中的使用范围。为此,采用原位合成方法成功制备了高强度、低动态生热PUR/超细全硫化粉末丁腈橡胶(UFNBRP)弹性体,研究了UFNBRP含量对PUR/UFNBRP弹性体力学性能、动态力学性能(DMA)、动态流变性能和微观形貌等的影响。研究表明,随UFNBRP含量的增加,PUR/UFNBRP弹性体的拉伸强度先提高而后降低,当UFNBRP质量占比为0.1%时,PUR/UFNBRP弹性体的拉伸强度达到45.1 MPa,较纯PUR弹性体提升了约263.7%。DMA分析结果表明,UFNBRP可以显著降低PUR弹性体的动态生热,当UFNBRP添加量为PUR质量的0.1%时,PUR弹性体60℃时的损耗因子约为0.034,较纯PUR弹性体降低了约66.0%。以上结果结合红外光谱分析、动态流变性能测试和微观形貌分析综合研究表明,UFNBRP粒子以网络状结构均匀分布于PUR基体,在一定程度上降低了PUR弹性体的微相分离程度和硬段相的有序化程度,对PUR分子链产生较强的束缚作用,很大程度上减小了其摩擦生热,致使PUR/UFNBRP弹性体具备极低的动态生热。

关键词: 超细全硫化粉末丁腈橡胶; 聚氨酯; 微相分离; 动态生热; 动态流变性能

中图分类号: TQ334.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)07-0153-08

Effect of rubber powder content on properties of low heat build-up polyurethane/ultra-fine fully-vulcanized acrylonitrile butadiene rubber elastomers

Zhang Qiang^{1,2}, Liu Zhiming¹, He Maoyong³

(1. School of Mechanical, Electronic and Control Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China; 2. Shanxi Taibao Sealing Technology Co., Ltd., Taiyuan 030032, China; 3. Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract : The inherent limitation of conventional 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate-based polyurethane (PUR) elastomers in tire applications stems from their pronounced dynamic heat generation. Therefore, the polyurethane/ultra-fine fully-vulcanized acrylonitrile butadiene rubber powder (PUR/UFNBRP) elastomers with high-strength and low dynamic heat build-up were successfully prepared via an in-situ synthesis method. And the effects of UFNBRP load on the mechanical properties, dynamic mechanical properties (DMA), dynamic rheological properties and micromorphology of PUR/UFNBRP elastomers was also investigated. Results indicate that the tensile strength of PUR/UFNBRP elastomers first increases and then decreases with increasing UFNBRP content. When the mass proportion of UFNBRP is 0.1%, the tensile strength of PUR elastomer attains to 45.1 MPa, which was about 263.7% higher than that of pure PUR elastomer. Moreover, the results of DMA show that UFNBRP can significantly reduce the dynamic heat build-up of PUR elastomers, the loss factor of PUR elastomer at 60℃ is approximately 0.034, which is approximately 66.0% lower than that of pure PUR elastomer. Furthermore, comprehensive analysis of these above results, combined with investigation of fourier-transform infrared spectroscopy, dynamic rheological characterization and micro morphology clarifies

基金项目: 山西省重点研发计划项目(202402040201011)

通信作者: 刘志明, 教授, 博士, 主要从事结构可靠性和弹性体的改性研究

收稿日期: 2025-04-09

引用格式: 张强, 刘志明, 贺茂勇. 胶粉含量对低生热聚氨酯/超细全硫化丁腈橡胶弹性体性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(7): 153-160.

Zhang Qiang, Liu Zhiming, He Maoyong. Effect of rubber powder content on properties of low heat build-up polyurethane/ultra-fine fully-vulcanized acrylonitrile butadiene rubber elastomers[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(7): 153-160.

that UFNBRP powders are uniformly distributed in PUR matrix via the network structure, reducing the microphase separation degree of the PUR elastomer and suppressing the ordering degree of hard segments, which impose strong constraints on the PUR molecular chains, minimizing frictional heat generation to some extent. Consequently, PUR/UFNBRP elastomer exhibits exceptionally low dynamic heat build-up.

Keywords : ultra-fine fully-vulcanized acrylonitrile butadiene rubber powder ; polyurethane ; microphase separation ; dynamic heat build-up ; dynamic rheological property

热塑性聚氨酯(PUR)弹性体具有成型工艺简单、高耐磨、可循环利用等优势,成为替代橡胶轮胎的潜在高分子材料,有利于“碳达峰、碳中和”发展战略的顺利实施。但是,较大的动态生热制约着中、高速PUR轮胎的实用化进程^[1-2]。

为此,研究人员基于分子结构设计理念,通过调控异氰酸酯结构、多元醇结构等方案^[3-7],设计合成了系列微相分离程度较高、耐热性较好的低生热PUR弹性体,一定程度上推动了PUR轮胎的产业化发展。北京化工大学张立群老师课题组^[8-9],采用高对称性1,5-萘二异氰酸酯、二甲基联苯二异氰酸酯、可控分力量端羟基溶聚丁苯橡胶多元醇等方案,制备了系列高微相分离程度、低动态生热的PUR弹性体。另外,研究人员也采用多官能度小分子扩链剂^[10-12],将微交联体系引入PUR体系,通过有效束缚PUR分子链的摩擦生热来降低弹性体材料的动态生热。聚丙三醇多元醇和三羟甲基丙烷等三官能度小分子被研究人员用作混合扩链剂引入PUR体系^[13-15],即将微交联结构引入PUR弹性体来有效降低PUR分子链的摩擦热,进而改善其动态生热。此外,研究人员采用原位改性方案,将微纳填料(如石墨烯等碳材料、纤维素晶须、二氧化硅、废旧胶粉)^[16-21]引入PUR基体,借助填料网络减弱PUR分子链的摩擦生热来制备低动态生热PUR弹性体。废旧轮胎胶粉通过其表面羟基与异氰酸酯反应产生的氨基甲酸酯化学键等静电相互作用,在PUR基体中形成均匀分布的胶粉网络,有效束缚了PUR分子链,极大降低了PUR弹性体的动态生热。

但是,胶粉表面羟基含量不可控且表面形貌不规则,极易在相界面处引发应力集中,对PUR弹性体的力学性能产生诸多不确定性。另外,羟基含量的不可控,极易导致较强交联结构的产生,一定程度上使PUR弹性体丧失热塑性和可重复加工性,环保效益较差,同时也为PUR/胶粉弹性体的配方设计带来风险。因此,笔者基于极性基团腈基($C\equiv N$)与氨基甲酸酯基团 $N-H$ 键之间较强的氢键作用,通

过原位合成反应,将少量纳米级超细全硫化粉末丁腈橡胶(UFNBRP)引入PUR弹性体,制备了高强度、低动态生热的PUR/UFNBRP热塑性弹性体,并探究了UFNBRP含量对PUR/UFNBRP弹性体力学性能、动态生热、微相分离结构等的影响规律。

1 实验部分

1.1 主要原材料

UFNBRP: VP-401, 100 nm, 北京北化研化工新技术公司;

聚己内酯二醇(PCL): 220 N, 数均相对分子量为2 000 g/mol, 日本大赛璐公司;

4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI): 纯度 $\geq 98\%$, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

1, 4-丁二醇(BDO): 纯度 $\geq 98\%$, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

行星式搅拌/脱泡机: MV-1000, 麦力西实业(中国香港)有限公司;

平板硫化机: BP-8170, 东莞市宝品精密仪器有限公司;

万能试验机: GOTECHAI-7000M, 东莞高铁检测仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: iS50, 德国耐驰公司;

动态力学分析(DMA)仪: Q800, 美国TA仪器公司;

旋转流变仪: ARES-G2, 美国TA仪器公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM7200F, 日本电子株式会社。

1.3 样品制备

PUR/UFNBRP弹性体的原位合成: 首先将PCL于120 °C下脱水处理2.5 h, UFNBRP真空烘干12 h (100 °C), 备用。将一定质量的UFNBRP和0.1 mol PCL在行星式搅拌/脱泡机内混合均匀(1 200 r/min, 600 s)后加入三口烧瓶, 接着加入0.3 mol MDI, 待温度缓慢升高至80 °C后, 搅拌反应2 h得到预聚体。

将上述预聚体在行星式搅拌/脱泡机中真空脱泡 10 min (1 000 r/min),待预聚体冷却到 60 °C 后加入 0.2 mol BDO 扩链剂,继续在行星式搅拌/脱泡机中混合均匀(1 000 r/min, 60 s)。然后于 100 °C 烘箱中熟化 24 h,制备硬段含量为 31.7% 的 PUR/UFNBRP 弹性体。UFNBRP 的添加量分别为 PCL 质量的 0‰, 0.05‰, 0.10‰, 0.30‰, 0.50‰, 1.00‰, 对应 PUR/UFNBRP 弹性体标记为 PUR-0, PUR-1, PUR-2, PUR-3, PUR-4, PUR-5。

1.4 测试与表征

(1)力学性能测试:参照 GB/T528-2009,采用万能试验机进行力学性能测试,拉伸速度为 500 mm/min,试样为标准哑铃 2 型试样。

(2) FTIR 分析:衰减全反射模式,波数范围为 4 000~600 cm^{-1} ,扫描次数为 32,并采用高斯函数进行分峰拟合处理。

(3) DMA 测试:采用 DMA 仪对弹性体进行动态力学性能表征分析,测试频率为 10 Hz,预应变 1%,升温速率为 3 °C/min,温度扫描范围为 -70~150 °C,试样尺寸为 20 mm×4 mm×2 mm。

(4)动态流变性能测试:采用旋转流变仪对弹性体进流变性能进行分析研究,扫描频率范围为 0.01~100 Hz,试样直径为 25 mm,测试温度为 160, 170, 180, 190 °C,应变 1.0%,测试间距为 1 mm。

(5)微观形貌表征:将弹性体试样拉伸断面镀金处理后,采用 SEM 进行微观形态的观察分析。

2 结果与讨论

2.1 UFNBRP 含量对 PUR/UFNBRP 弹性体力学性能的影响

UFNBRP 纳米胶粉含量对 PUR/UFNBRP 弹性体拉伸强度和断裂伸长率的影响如图 1 所示。显然,随着胶粉含量的增加,PUR/UFNBRP 弹性体的拉伸强度先提高后降低,而其断裂伸长率却呈现出逐渐降低而后略微提高的趋势。当 UFNBRP 质量分数为 0.1‰ 时,PUR/UFNBRP 弹性体(PUR-2)的拉伸强度达到 45.1 MPa,较纯 PUR 弹性体(PUR-0)增加了约 263.7%,其断裂伸长率较纯 PUR 降低了约 13.9%,但是不影响其实际使用价值。

纳米胶粉的加入对 PUR 弹性体的微相分离结构产生显著影响。UFNBRP 表面的极性基团腈基($\text{C}\equiv\text{N}$)与 PUR 分子链上氨基甲酸酯基团的 N—H 基团较强的氢键作用^[22],有助于其通过氨基甲酸酯键

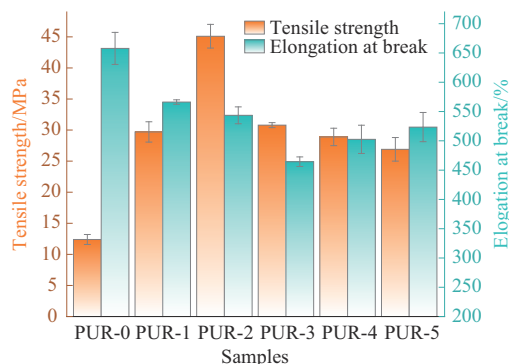


图1 UFNBRP 含量对 PUR/UFNBRP 弹性体拉伸性能的影响

Fig. 1 Effect of UFNBRP content on the tensile properties of PUR/UFNBRP elastomers

均匀分散在 PUR 基体中,形成网络状分布结构,从而对 PUR/UFNBRP 弹性体产生较大的增强效应^[23]。该网络结构对 PUR 分子链产生较强的束缚作用,致使其无法及时响应拉伸应力作用,导致 PUR/UFNBRP 弹性体的应力-应变曲线(如图 2 所示)呈现出明显的应变硬化现象,显著提升了 PUR 弹性体的力学强度。

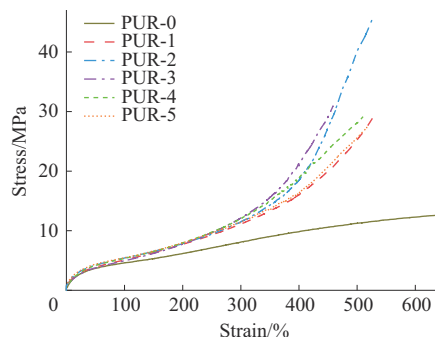


图2 PUR/UFNBRP 弹性体的应力-应变曲线

Fig. 2 Stress-strain curves of PUR/UFNBRP elastomers

然而,纯 PUR 可以通过有序区滑移、分子链旋转运动等来响应拉伸应力作用,进而展示出较高的断裂伸长率。胶粉网络的存在,使得 PUR/UFNBRP 弹性体内软硬段区域的有序化程度降低,上述有序区滑移、分子链旋转运动等响应减弱,致使其 PUR/UFNBRP 弹性体呈现出普遍较低的断裂伸长率。

但是,当胶粉含量较高时,UFNBRP 纳米粒子在 PUR 基体中容易发生团簇。较大比表面的团簇粒子一定程度上又会降低氢键作用的相对强度,进而降低 PUR/UFNBRP 弹性体的界面黏结力。这样 PUR/UFNBRP 弹性体在相界面处易产生较大的应力集中,从而诱发早期裂纹的产生,甚至在应变硬化初期出现断裂现象,最终降低了弹性体拉伸强度和断裂伸长率。另外,胶粉团簇组织在拉伸应力作

用下,易发生解离,引发局部裂纹产生,也会导致材料过早断裂,同样会造成PUR/UFNBRP弹性体断裂伸长率和拉伸强度的恶化。

2.2 UFNBRP含量对PUR/UFNBRP弹性体动力学性能的影响

UFNBRP含量对PUR/UFNBRP弹性体动力学性能的影响如图3所示。纯PUR弹性体的微相分离程度较高,硬段相和软段相有序化程度较高。因此,DMA测试过程中,在40~60℃测试温度范围内,软段相呈现出明显的熔融行为^[24],使其动态储能模量(E')显著降低(如图3a所示)。然而,纳米胶粉粒子在氢键作用的帮助下,以“网络状”结构均匀分布于PUR基体中,降低了弹性体软段相的有序化程度,造成相关熔融行为明显减弱,甚至消失,反而使PUR/UFNBRP弹性体呈现出较高的动态储能模量(橡胶平台区甚至延伸至120℃)。

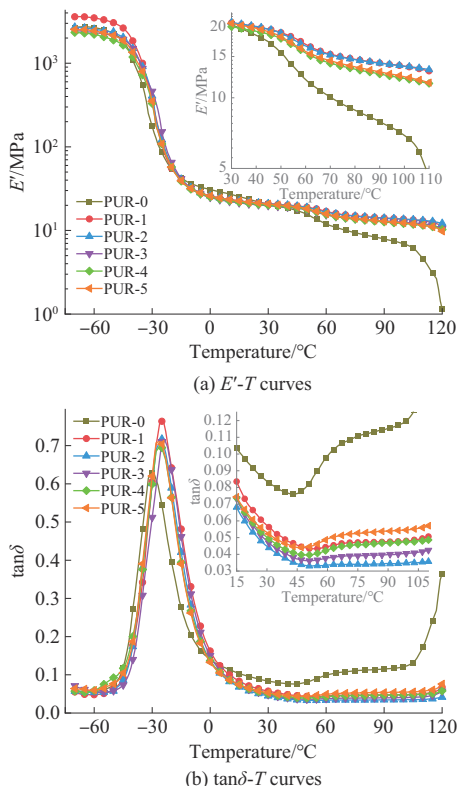


图3 UFNBRP含量对PUR/UFNBRP弹性体动力学性能的影响
Fig. 3 Effect of UFNBRP content on dynamic mechanical properties of PUR/UFNBRP elastomers

网络状分布的纳米胶粉粒子以及分布于软段相中的硬段分子链段,对软段分子链段的活化转变产生较强的束缚作用,使其软段相玻璃化转变温度(T_g)有所升高,见表1,由纯PUR的-29.8℃升高至PUR/UFNBRP弹性体(PUR-3)的-23.8℃。但是,胶

粉含量继续增加时,容易在PUR基体中发生团簇现象,反而减弱了其对硬段分子链自聚行为的束缚,使得PUR的微相分离程度又有所升高,减弱了硬段分子结构单元对软段分子链的束缚作用,促进了软段分子链的玻璃化转变。另外,较大的胶粉团簇体也为软段分子链段提供了相对较大的自由体积,同样有益于其玻璃化转变。因此,胶粉含量增加时,PUR的 T_g 又有所降低。

表1 PUR/UFNBRP弹性体的 T_g , $\tan\delta$ (60℃)和 $\tan\delta$ (100℃)

Tab. 1 T_g , $\tan\delta$ (60℃) and $\tan\delta$ (100℃) of PUR/UFNBRP

elastomers			
Samples	T_g /℃	100× $\tan\delta$ (60℃)	100× $\tan\delta$ (100℃)
PUR-0	-29.8	9.89	12.09
PUR-1	-24.9	4.46	4.82
PUR-2	-25.2	3.36	3.47
PUR-3	-23.8	3.78	4.06
PUR-4	-25.9	4.24	4.75
PUR-5	-26.1	4.93	5.48

随着测试温度的提高,纯PUR软段相的熔融转变以及PUR分子链的相对滑移等运动,易使PUR分子链间产生较强的摩擦热,致使力学损耗因子($\tan\delta$)陡增(如图3b所示)。然而,UFNBRP的加入显著降低了其力学损耗。当胶粉质量占比为0.1%时,弹性体的 $\tan\delta$ (60℃)和 $\tan\delta$ (100℃)分别约为0.0336和0.0347(见表1)。胶粉的网络状分布结构对PUR分子链的运动具有较强的阻碍作用,致使PUR分子链间的摩擦热显著降低,极大地改善了PUR弹性体的动态生热。但是,胶粉含量过高时,较大的胶粉团簇颗粒又为PUR分子链的运动提供了相对较大的自由空间,反而使其动态生热又有所轻微增加。

2.3 PUR/UFNBRP弹性体的FTIR分析

PUR/UFNBRP弹性体的FTIR谱图如图4所示。图中,位于3 393 cm^{-1} 左右的吸收峰为N—H键的伸缩振动特征峰,1 700 cm^{-1} 和1 730 cm^{-1} 左右的吸收

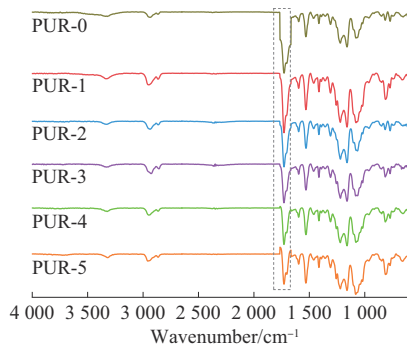


图4 PUR/UFNBRP弹性体的FTIR谱图

Fig. 4 FTIR spectra of PUR/UFNBRP elastomers

峰分别为氢键化C=O和自由C=O的伸缩振动特征峰;1 540 cm^{-1} 左右的吸收峰为N—H的面内弯曲振动特征峰。从图4中可得,随着胶粉含量的增加,1 700~1 740 cm^{-1} 波数范围内C=O的特征吸收峰强度变化明显,可见纳米UFNBRP粒子对PUR/UFNBRP弹性体的微相分离程度影响较大。因此,

将1 640~1 780 cm^{-1} 范围内的红外光谱进行了高斯分峰拟合处理(如图5所示),求得PUR/UFNBRP弹性体中羰基氢键受体(HBA)化程度(见表2),即氢键化C=O峰面积与C=O峰面积和的百分占比,用来进一步分析UFNBRP对PUR弹性体微相分离程度^[25]的影响规律。

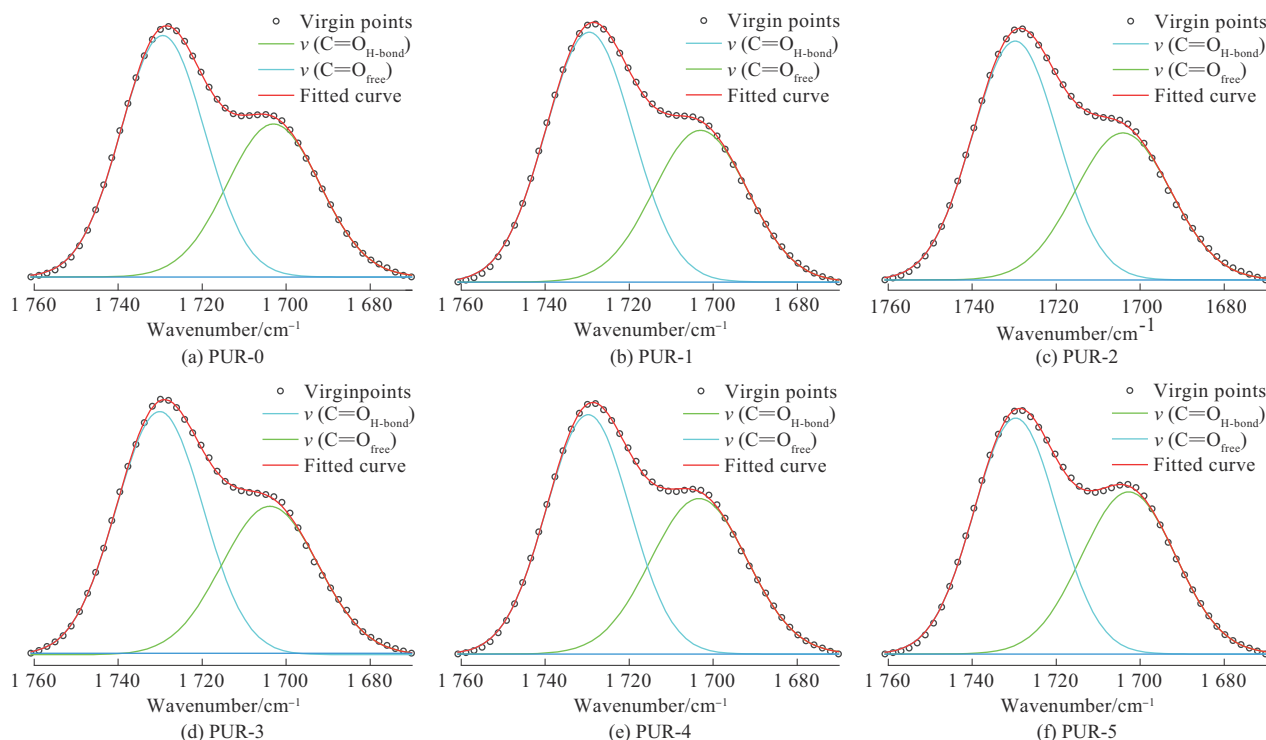


图5 PUR/UFNBRP弹性体的FTIR光谱的高斯拟合曲线图

Fig. 5 Gaussian fitting plots of FTIR spectra for PUR/UFNBRP elastomers

表2 PUR/UFNBRP弹性体的红外光谱拟合结果及氢键化程度

Tab. 2 FTIR fitting results and degree of HBA of

PUR/UFNBRP elastomers

Samples	Area integral/ (Wavenumber/ cm^{-1})	Area integral/ (Wavenumber/ cm^{-1})	Degree of HBA/%
PUR-0	3.19/1 703.1	4.55/1 729.4	41.2
PUR-1	5.16/1 703.0	7.91/1 729.5	39.5
PUR-2	4.06/1 704.1	5.89/1 729.8	39.0
PUR-3	3.53/1 703.9	5.19/1 730.1	40.5
PUR-4	3.94/1 703.4	5.25/1 729.8	42.8
PUR-5	3.99/1 702.8	5.16/1 729.7	43.6

随着纳米胶粉含量的增加,PUR/UFNBRP弹性体的氢键化程度呈现出先减小后逐渐增加的趋势。也就是说,随着胶粉含量的增加,PUR弹性体的微相分离程度先减小,而后不断增加。一方面,纳米胶粉与PUR弹性体间较强的氢键作用,对PUR分子链产生较强的束缚作用,影响了PUR软、硬段分子链的自聚分相行为,致使其微相分离程度降低。另一方面,胶粉含量较低时,其在PUR基体中分散均

匀程度较高,较小的分散度使得胶粉粒子具有较大的比表面,进而使参与氢键化作用的C=O相对含量增加,同时减少了C=O与N—H键形成氢键的百分比(降低了其氢键化程度),显著影响了其微相分离程度。当纳米胶粉含量增多时,较大的胶粉团簇组织在一定程度上反而使得C=O与N—H键形成氢键的概率增大,使得弹性体的氢键化程度增加(见表2),促进了PUR弹性体的微相分离。

2.4 PUR/UFNBRP弹性体的动态流变性能分析

van Gurp-Palmen (vGP)曲线常被用于研究高分子材料相结构转变、添加剂分散性等问题^[26-27]。采用vGP曲线来进一步研究UFNBRP胶粉对PUR微相分离结构的影响,结果如图6所示。依据时温等效原理,线性均相聚合物在不同温度下的vGP曲线可以通过水平或垂直移动变换很好叠加在一起。显然,纯PUR弹性体的vGP曲线无法较好地叠加在一起(如图6a所示),间接说明其具备微相分离的相

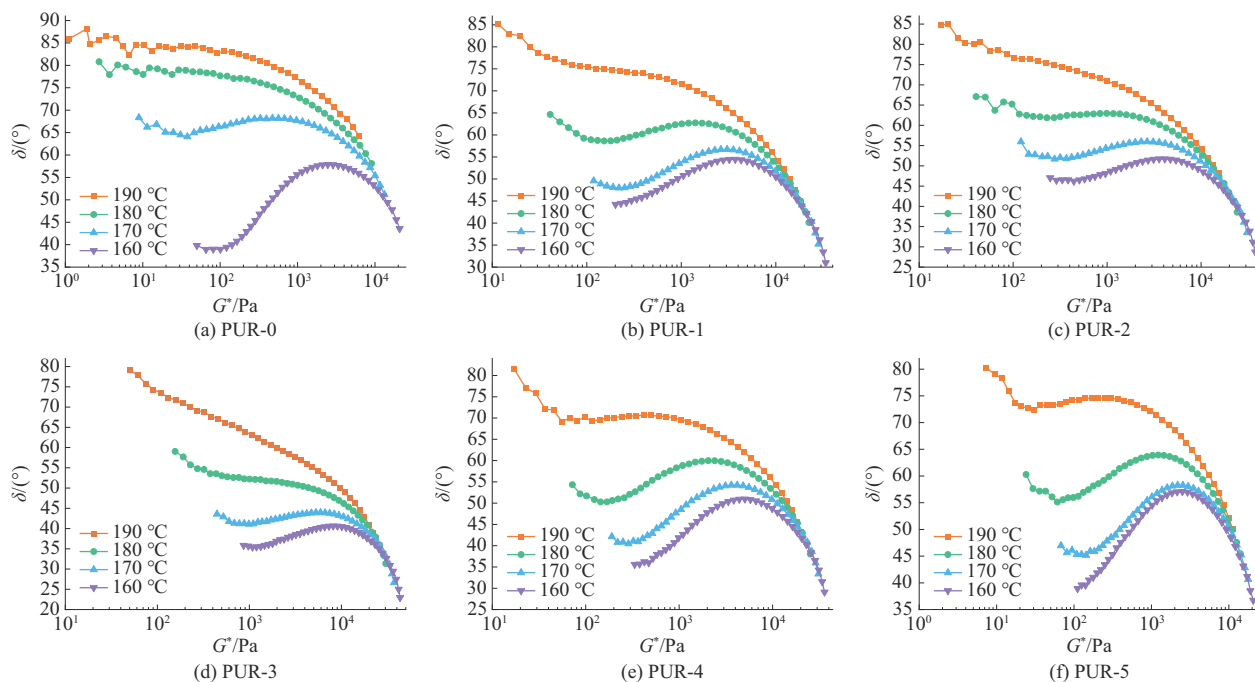


图6 PUR/UFNBRP弹性体的vGP曲线

Fig. 6 vGP curves of PUR/UFNBRP elastomers

结构。当测试温度较低时,硬段相形成的网络结构使得纯PUR弹性体在低频区具有较低的损耗角($\delta \approx 39.8^\circ$),呈现出较强的弹性响应。而且,随着测试频率的增加(即 G^* 的增加),微相分离的PUR基体类液向类固转变过程中,出现明显的 δ 峰值现象。

如图6所示,不同UFNBRP质量占比的PUR/UFNBRP弹性体vGP曲线基本相似。可见,纳米胶粉的加入,没有从根本上改变PUR基体微相分离的凝聚态结构。但是,随着纳米胶粉含量的增加,PUR/UFNBRP弹性体在低温测试条件下的 δ 峰值现象呈现一定的变化规律,即先减弱而后逐渐增强。采用PUR/UFNBRP弹性体在160 °C时的相位角差值 $\Delta\delta$ (峰值 δ 与低频区 δ 的差值)变化趋势来说明UFNBRP胶粉对弹性体微相分离结构的影响,如图7所示。纳米胶粉与PUR硬段分子结构间较强的氢键作用,易使硬段相自聚行为延缓,进而使弹性体在低频区的弹性响应减弱、 δ 峰值减小;而且,随着胶粉含量的增加,该现象愈发明显($\Delta\delta$ 在不断减小)。但是,当纳米胶粉质量占比大于0.3%时,胶粉易出现团簇现象,反而减弱了其对应硬段区自聚行为的影响,致使其弹性响应又有所回升, $\Delta\delta$ 不断增大。

如图8所示,采用Cole-Cole曲线进一步分析UFNBRP粒子对PUR弹性体微相分离程度的影响。理论上,线型均相聚合物的Cole-Cole曲线呈现单一

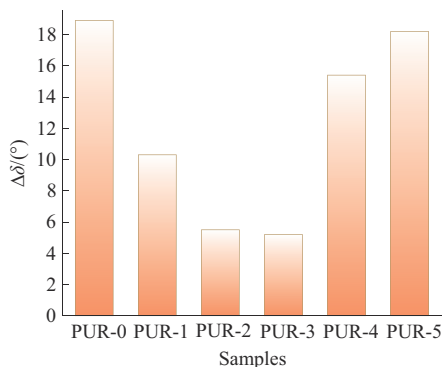
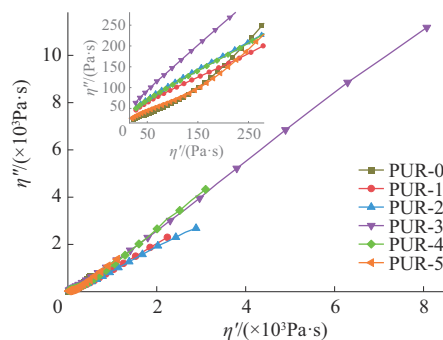
图7 UFNBRP含量对PUR/UFNBRP弹性体 $\Delta\delta$ 的影响Fig. 7 Effect of UFNBRP content on the $\Delta\delta$ of PUR/UFNBRP elastomers

图8 PUR/UFNBRP弹性体的Cole-Cole曲线

Fig. 8 Cole-Cole plots of PUR/UFNBRP elastomers

圆弧状,而两相聚合物(或者聚合物共混物)的Cole-Cole曲线则呈现半圆弧及拖尾形状^[28]。纯PUR弹性体的Cole-Cole曲线拖尾现象较明显,可见其微相

分离程度较高。然而,随着胶粉含量的增加,PUR/UFNBRP弹性体 Cole-Cole 曲线的圆弧程度先减弱而后不断增强,即该弹性体的微相分离程度先减弱而后不断增大,这与 DMA 和 FTIR 部分的分析结果相一致。另外,较强氢键作用使得纳米胶粉能够在 PUR 基体中均匀分布,一定程度上影响了 PUR 的微相分离程度,致使 PUR/UFNBRP 弹性体 Cole-Cole 曲线的拖尾现象有所减弱。但是,纳米胶粉含量较高时,无法在 PUR 基体相中分散均匀,易发生团簇现象,这对 PUR 基体相微相分离的影响反而又有所减弱,从而使 PUR/UFNBRP 弹性体 Cole-Cole 曲线特征与纯 PUR 相接近。

2.5 微观形貌分析

图9为PUR/UFNBRP弹性体的截面SEM照片,在受到拉伸应力作用时,PUR弹性体中有序化程度较高的硬段区域易产生较大的、无法恢复的形变,因此其拉伸断面布满大量的凸起组织(图9a)。添加纳米胶粉后,类似凸起组织先逐渐变小而后又不断增大(如图9b~图9f),可见纳米胶粉的存在显著影响了PUR弹性体硬段相的自聚程度,进而影响其微相分离程度。显然,随着纳米胶粉添加量的增加,

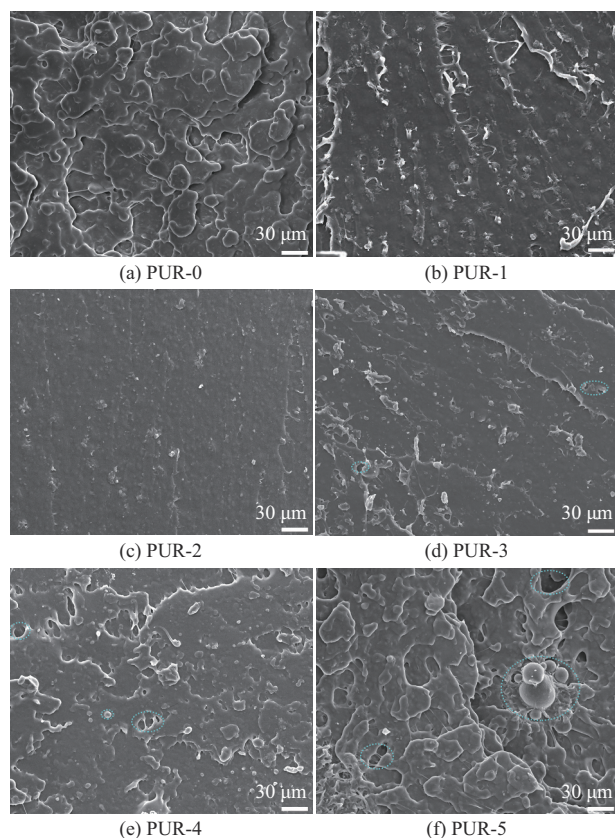


图9 PUR/UFNBRP弹性体的截面SEM照片

Fig. 9 SEM photos of section of PUR/UFNBRP elastomers

PUR/UFNBRP弹性体的微相分离程度先减弱,而后不断增大,这与上文分析结果相一致。另外,UFNBRP含量较大时,弹性体拉伸断面出现较大的胶粉团簇组织(类似图9虚线框内的组织),组织边缘易引发较大的应力集中,促使产生早起裂纹,造成PUR/UFNBRP弹性体的拉伸强度和断裂伸长率降低。

3 结论

采用原位合成方法将UFNBRP成功引入PUR弹性体,制备了高强度、低动态生热PUR/UFNBRP弹性体,系统研究了胶粉含量对PUR/UFNBRP弹性体性能的影响,得到以下结论。

(1)纳米胶粉通过腈基($C\equiv N$)与PUR的N—H键形成氢键作用,进而以“网络状”结构均匀分布在PUR基体中,在微弱降低弹性体断裂伸长率的同时,显著提升了PUR弹性体的拉伸强度;当胶粉质量占比为0.1%时,PUR/UFNBRP弹性体的拉伸强度达到45.1 MPa,较纯PUR弹性体提升了约263.7%;但是,胶粉含量较多时,易形成团簇组织,反而降低了PUR弹性体的力学强度。

(2)动态力学和动态流变性能分析结果表明,以网络状分布的纳米胶粉不仅降低了PUR弹性体的微相分离程度,致使其软段玻璃化转变温度升高,而且对PUR分子链的链段运动造成较强的束缚作用,使得PUR/UFNBRP弹性体呈现出极低的动态生热;但是,纳米胶粉含量较高时,胶粉粒子不均匀分散反而使得PUR/UFNBRP弹性体的微相分离程度又有所降低,动态生热也呈现轻微增加的趋势。

(3)傅里叶变换红外光谱、动态流变性能和微观形态综合分析进一步表明,胶粉含量较低时,其均匀的网络状分布,降低了PUR基体的微相分离程度,致使其在低频区呈现出较弱的弹性响应;胶粉含量较高时,胶粉粒子容易在PUR基体内产生团簇组织,对PUR/UFNBRP弹性体的力学性能造成负面影响。

参考文献

- [1] TANG X J, CHEN Z H, LIU J Y, et al. Dynamic pyrolysis behaviors, products, and mechanisms of waste rubber and polyurethane bicycle tires[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 402. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123516.
- [2] BUCKLEY C P, PRISACARIU C, MARTIN C. Elasticity and inelasticity of thermoplastic polyurethane elastomers: Sensitivity to chemical and physical structure[J]. Polymer, 2010, 51(14): 3 213–3 224.
- [3] PURKÁNSZKY B, BAGDI K, TÓVÖLGYI Z, et al. Nanophase

- separation in segmented polyurethane elastomers: Effect of specific interactions on structure and properties[J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(8): 2 431–2 438.
- [4] SÁENZ-PÉREZ M, LIZUNDIA E, LAZA J M, et al. Methylene diphenyl diisocyanate (MDI) and toluene diisocyanate (TDI) based polyurethanes: Thermal, shape-memory and mechanical behavior [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(73): 69 094–69 102.
- [5] HU S K, SHOU T, ZHAO X Y, et al. Rational design of a novel NDI-based thermoplastic polyurethane elastomer with superior heat resistance[J]. *Polymer*, 2020, 205. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122764.
- [6] HU S K, HE S Y, WANG Y M, et al. Self-repairable, recyclable and heat-resistant polyurethane for high-performance automobile tires[J]. *Nano Energy*, 2022, 95. DOI: 10.1016/j.nanoen.2022.107012.
- [7] GUO Y Q, ZHANG R Y, XIAO Q, et al. Asynchronous fracture of hierarchical microstructures in hard domain of thermoplastic polyurethane elastomer: Effect of chain extender[J]. *Polymer*, 2018, 138: 242–254.
- [8] QIN X, WANG J D, ZHANG Y L, et al. Self-assembly strategy for double network elastomer nanocomposites with ultralow energy consumption and ultrahigh wear resistance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(34). DOI: https://doi.org/10.1002/adfm.202003429.
- [9] QIN X, HAN B Y, LU J M, et al. Rational design of advanced elastomer nanocomposites towards extremely energy-saving tires based on macromolecular assembly strategy[J]. *Nano Energy*, 2018, 48: 180–188.
- [10] YANG J, LI Y H, CAO P R, et al. High-performance crosslinked polyurethane with fatigue resistance, anti-wear for sealing[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(5). DOI: 10.1002/app.54894.
- [11] XING Z Y, DING C J, WANG Z H, et al. The strengthening mechanism of mechanical performance for polyurethanes with micro-content crosslinkers[J]. *Polymer*, 2024, 292. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.126574.
- [12] SOMDEE P, LASSÚ-KUKNYÓ T, KÓNYA C, et al. Thermal analysis of polyurethane elastomers matrix with different chain extender contents for thermal conductive application[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 138(2): 1 003–1 010.
- [13] XU Z Z, CUI Y L, LI T T, et al. Enhanced mechanical and shape memory properties of poly(propylene glycol)-based star-shaped polyurethane[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2020, 221(13). DOI: 10.1002/macp.202000082.
- [14] DESAI S, THAKORE I M, SARAWADE B D, et al. Effect of polyols and diisocyanates on thermo-mechanical and morphological properties of polyurethanes[J]. *European Polymer Journal*, 2000, 36(4): 711–725.
- [15] ZHANG B, DUAN H J, TAO X X, et al. Study on the mechanical properties of polyurethane based on PTMG-TMP system[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2018, 57(17): 1 743–1 751.
- [16] KRÓL P, SZLACHTA M, PIELICHOWSKA K. Hydrophilic and hydrophobic films based on polyurethane cationomers containing TiO₂ nanofiller[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 162. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106524.
- [17] PANG J H, ZHONG J C, YANG Y H, et al. Preparation of isocyanate functionalized graphene oxide/thermoplastic polyurethane elastomer nanocomposites and their antistatic properties[J]. *Polymer Composites*, 2024. DOI: 10.1002/pc.29451.
- [18] TAYFUN U, KANBUR Y, ABACI U, et al. Mechanical, electrical, and melt flow properties of polyurethane elastomer/surface-modified carbon nanotube composites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2017, 51(14): 1 987–1 996.
- [19] YANG W J, ZHU Y L, LIU T X, et al. Multiple structure reconstruction by dual dynamic crosslinking strategy inducing self-reinforcing and toughening the polyurethane/nanocellulose elastomers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(12). DOI: 10.1002/adfm.202213294.
- [20] 贺茂勇, 乐庆玲, 陶莹, 等. 低生热聚氨酯/废旧轮胎胶粉弹性体的原位合成[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(8): 37–41.
HE Maoyong, LE Qingling, TAO Ying, et al. *In-situ* synthesis of polyurethane/ground tire rubber elastomer with low heat generation[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(8): 37–41.
- [21] 贺茂勇, 许志茹, 陶莹, 等. 胶粉粒径对低生热聚氨酯/胶粉弹性体性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(8): 149–153.
HE Maoyong, XU Zhiru, TAO Ying, et al. Effect of GTR particle size on properties of PUR/GTR elastomer with low dynamic heat generation[J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(8): 149–153.
- [22] DE LEÓN A S, DOMÍNGUEZ-CALVO A, MOLINA S I. Materials with enhanced adhesive properties based on acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS)/thermoplastic polyurethane (TPUR) blends for fused filament fabrication (FFF) [J]. *Materials & Design*, 2019, 182. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.108044.
- [23] HE M Y, GU K, WANG Y L, et al. Development of high-performance thermoplastic composites based on polyurethane and ground tire rubber by *in situ* synthesis[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2021, 173. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105713.
- [24] FERNÁNDEZ-TENA A, PÉREZ-CAMARGO R A, COULEMBIER O, et al. Effect of molecular weight on the crystallization and melt memory of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) [J]. *Macromolecules*, 2023, 56(12): 4 602–4 620.
- [25] HE M Y, LI R P, HAO M Z, et al. Novel design of eco-friendly high-performance thermoplastic elastomer based on polyurethane and ground tire rubber toward upcycling of waste tires[J]. *Polymers*, 2024, 16(17). DOI: 10.3390/polym16172448.
- [26] BOYLE B M, HEINZ O, MIYAKE G M, et al. Impact of the pendant group on the chain conformation and bulk properties of norbornene imide-based polymers[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(9): 3 426–3 434.
- [27] ALANALP M B, DURMUS A. Easy synthesis of self-healing thermoplastic elastomer (TPE) via functionalization of styrene block copolymer (SEBS) with a cyclic amine compound in melt state and rheological assessment of non-covalent dynamic interactions [J]. *Polymer*, 2025, 320. DOI: 10.1016/j.polymer.2025.128083.
- [28] WANG H T, YANG X, FU Z A, et al. Rheology of nanosilica-compatible immiscible polymer blends: Formation of a “heterogeneous network” facilitated by interfacially anchored hybrid nanosilica[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(23): 9 494–9 506.