

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.01.001

高强度透明 MDI 基聚氨酯弹性体的合成与性能

孙瑞兵, 李昀伦, 张韬, 康芸硕, 党海春, 边祥成, 张静, 吴尘莹, 林萌玉, 张子梁, 杨斯婷

(太原工业学院, 山西省聚酰胺技术创新中心, 太原 030008)

摘要:针对二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)基聚氨酯弹性体透明度较低的缺点,采用含疏水性烷基链的扩链剂,抑制链段之间的氢键网络的形成,破坏硬段的规整排列程度,降低结晶性,提高软段相区相容性;进而利用聚醚多元醇为支化中心,制得具有高强度、高透明性的 MDI 基聚氨酯弹性体。通过预聚法制备了以 MDI 为硬段、聚 ϵ -己内酯多元醇(PCL-1000)和聚醚多元醇(PPG-3)为软段的透明 MDI 基聚氨酯弹性体(TMPU),系统探究了 TMPU 中不同扩链剂[乙二醇、1,8-辛二醇、1,2-辛二醇(1,2-ODO)]及 PPG-3 含量对材料透明性及其他性能的影响。研究表明,1,2-ODO 作为扩链剂可显著提升材料的透明性,TMPU 的透光率最高可达 95%,雾度最低为 4.77%,折光率可达到 1.65 以上;引入 PPG-3,TMPU 的拉伸强度最高可达 45.0 MPa,撕裂强度最高达 115 kN/m。此外,引入 1,2-ODO 的疏水性烷基侧链,可以明显改善弹性体的疏水性,接触角提高至 106° 。通过差示扫描量热(DSC)仪对 TMPU 的玻璃化转变温度(T_g)进行分析,结果表明引入 1,2-ODO 制备的 TMPU 材料,其 T_g 为 18.5°C ,显著高于乙二醇制备的 TMPU(-14.5°C)和 1,8-辛二醇制备的 TMPU(-13.1°C),动态热机械分析中 T_g 的变化趋势与 DSC 的一致。热重分析显示,1,2-ODO 体系中引入 PPG-3 后,TMPU 的初始分解温度提升至 263°C ,展现出良好的热稳定性。

关键词:聚氨酯弹性体;扩链剂;1,2-辛二醇;高透明;微相分离;力学性能

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)01-0001-10

Synthesis and properties of high strength and transparent polyurethane elastomers with MDI

SUN Ruibing, LI Yunlun, ZHANG Tao, KANG Yunshuo, DANG Haichun, BIAN Xiangcheng, ZHANG Jing, WU Chenying,
LIN Mengyu, ZHANG Ziliang, YANG Siting

(Shanxi Center of Technology Innovation for Polyamide Materials, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: To address the issue of low transparency in diphenylmethane diisocyanate (MDI)-based polyurethane elastomers, chain extenders containing hydrophobic alkyl chains were employed to inhibit the formation of hydrogen-bond networks between chain segments, disrupt the orderly arrangement of hard segments, reduce crystallinity and improve the compatibility of soft segment phases. Subsequently, polyether polyols were used as branching centers to produce MDI-based polyurethane elastomers with both high strength and high transparency. Using a prepolymer method, transparent MDI-based polyurethane elastomers (TMPU) were prepared with MDI as the hard segment, and ϵ -caprolactone polyol (PCL-1000) along with polyether polyol (PPG-3) as the soft segments. The effects of different chain extenders [ethylene glycol, 1, 8-octanediol, 1, 2-octanediol (1, 2-ODO)] and PPG-3 content on the transparency and other properties of MDI-based polyurethane elastomers were systematically investigated. The results indicate that 1, 2-ODO can significantly enhance the transparency of TMPU materials, with the light transmittance reaching up to 95%, the minimum haze of TMPU is 4.77%, and the refractive index can exceed 1.65. Additionally, the tensile strength of TMPU reaches 45.0 MPa, tear strength reaches 115 kN/m by adding PPG-3. In addition, the introduction of hydrophobic alkyl side chain of 1, 2-ODO can significantly improve the hydrophobicity of the elastomer, increasing the contact angle to 106° . Differential scanning calorimetry (DSC) was used to analyze the glass transition temperature (T_g) of TMPU. The test results show that TMPU prepared with the incorporation of 1, 2-ODO has a T_g of 18.5°C , which is significantly higher than that of TMPU (-14.5°C) prepared with ethyl-

基金项目:国家自然科学基金项目(22378246)

通信作者:党海春, 博士, 教授, 主要研究方向为高分子的合成及改性

收稿日期: 2025-10-22

引用格式:孙瑞兵, 李昀伦, 张韬, 等. 高强度透明 MDI 基聚氨酯弹性体的合成与性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(1): 1-10.

SUN Ruibing, LI Yunlun, ZHANG Tao, et al. Synthesis and properties of high strength and transparent polyurethane elastomers with MDI[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(1): 1-10.

ene glycol and TPU ($-13.1\text{ }^{\circ}\text{C}$) prepared with 1, 8-octanediol. The variation trend of T_g obtained by dynamic mechanical analysis is consistent with that from DSC. Thermogravimetric analysis indicates that after introducing PPG-3 into 1, 2-ODO system, the initial decomposition temperature of TPU is increased to $263\text{ }^{\circ}\text{C}$, demonstrating excellent thermal stability.

Keywords: polyurethane elastomer ; chain extender ; 1,2-octanediol ; high transparency ; microphase separation ; mechanical property

透明聚氨酯具有较好的光学性能,在汽车、飞机风挡玻璃保护涂层、医疗、光学、体育器材、电子产品灌封及轨道交通等领域应用越来越广泛^[1-2]。传统透明聚氨酯多采用脂肪族异氰酸酯原料,如异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基-1, 6-二异氰酸酯等^[3-4],存在成本较高、力学性能和耐热性差等问题;而以二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)为原料制备聚氨酯弹性体(TPU),可有效提高 TPU 力学性能和耐热性^[5-6]。但 MDI 基 TPU 透明度较低,文献报道透光率最高可达 78%^[7]。

聚氨酯的透明性与其微相分离结构密切相关。热塑性 TPU 是主链中含有氨基甲酸酯重复结构单元的线性嵌段共聚物^[8]。软段聚集态柔软且结晶倾向较弱^[9-10],含极性氨基甲酸酯结构的硬段则因丰富的氢键作用而易于结晶^[11],软段和硬段之间热力学不相容,形成结晶区与非晶区的微相分离结构^[12-13]。因此,调控 TPU 的结晶行为、提升软硬段相容性,是制备透明 TPU 的关键^[14-15]。

笔者之前报道的以 1,4-丁二醇复配 2-羟乙基二硫化物作为混合扩链剂,制备 MDI 基聚氨酯薄膜的力学性能最高为 39.9 MPa、透光率最高可达 91%^[16]。但是 2-羟乙基二硫化物含量的增加会导致力学性能的降低、成本增加。因此,本文选用含较长烷基链的 1,2-辛二醇(1, 2-ODO)作为扩链剂,降低材料结构规整度,将硬段结晶转型为更多小而分散的物理交联点,获得更均匀的应力分布和更好的力学性能^[7]。为了进一步提高材料的力学性能,以聚醚多元醇为支化中心,得到具有高强度、高透明性的 TPU。

本文采用芳香族 MDI、聚 ϵ -己内酯多元醇(PCL-1000)为原料,以聚醚多元醇(PPG-3)为交联剂,分别以乙二醇(EG)^[17]、1, 8-辛二醇(1, 8-ODO)、1, 2-ODO 为扩链剂,通过预聚法合成透明 MDI 基 TPU (TMPU)。研究扩链剂结构、交联剂含量对 TMPU 光学性能、力学性能和热性能的影响规律,为高强度透明性 TPU 的开发提供理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PCL-1000、PPG-3:工业级,淄博华天橡塑科技有限公司;

MDI:工业级,烟台万华聚氨酯股份有限公司;

EG:分析纯,天津风船化学试剂科技有限公司;

1, 2-ODO、1, 8-ODO:分析纯,上海阿达玛斯试剂有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,天津市致远化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

核磁共振波谱(NMR)仪:AVANCE III,德国布鲁克公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR 27,德国布鲁克公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:GPC-MAX,英国马尔文帕纳科公司;

紫外-可见光光度计:U-3900,日本日立公司;

雾度计:TH-100,杭州彩谱科技有限公司;

阿贝折射仪:WAY-3S,上海仪电物理光学仪器有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800,美国 TA 仪器公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20,美国 TA 公司;

热重(TG)分析仪:TG 209 F3 Tarsus[®],德国耐驰公司;

X 射线衍射(XRD)仪:TD 3000,丹东通达仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-7200F,日本电子株式会社;

接触角测试仪:JC2000C1,上海中晨数字技术有限公司;

万能材料试验机:GOTECH 7000M,东莞高铁检测仪器有限公司;

邵氏 A 型硬度计:GS701N,东莞高铁检测仪器有限公司。

1.3 TMPU的合成

采用预聚法合成TMPU,配方设定为 n (PCL-1000+PPG-3): n MDI: n (扩链剂)=1:3:2(n 代表物质的量),实验配方见表1,以1,2-ODO为扩链剂的合成路线如图1所示。实验流程如下:将PPG-3、PCL-1000、扩链剂分别在真空干燥箱内120℃干燥4h,MDI于60℃鼓风干燥箱内加热至融化。将原料按PCL-1000、PPG-3、MDI的顺序依次加入预热好的三颈烧瓶中,75~85℃下反应2h得到预聚体。称取一定量的预聚物与扩链剂充分混合、脱泡后,倒入120℃预热好的模具中。采用平板硫化仪(120℃,10MPa)热压40min、冷压15min,即可得到透明

TPU片材。所得透明TPU弹性体在100℃电热鼓风干燥箱中放置24h、室温下放置7d,然后进行结构表征和性能测试。

表1 实验配方

Tab. 1 Experimental formula

Sample	m (PPG-3)/g	m (PCL-1000)/g	m (MDI)/g	Types of chain extenders	m (Chain extenders)/g
TMPU-1	0	100	75	EG	10.6
TMPU-2	0	100	75	1,8-ODO	25.1
TMPU-3	0	100	75	1,2-ODO	25.1
TMPU-4	0.9	95.5	75	1,2-ODO	25.6
TMPU-5	3	85	75	1,2-ODO	26.9

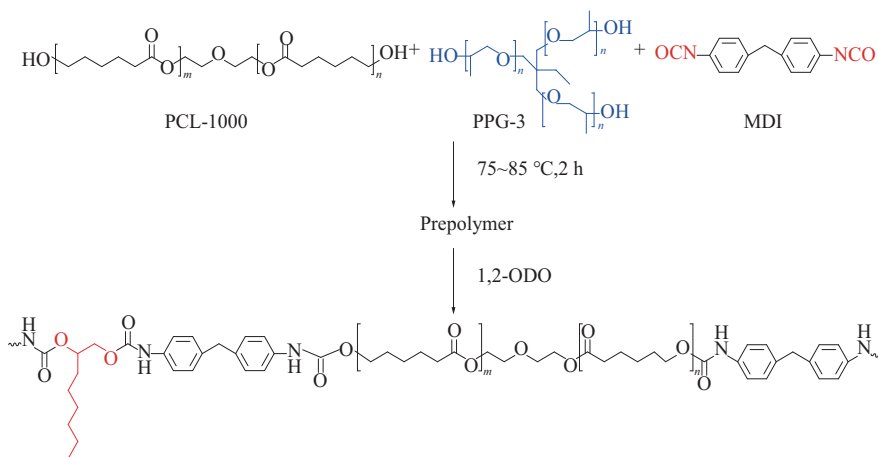


图1 TMPU合成路线示意图

Fig. 1 Schematic diagram of TMPU synthesis route

1.4 测试与表征

采用NMR仪对TMPU化学结构鉴定分析。测试前将TMPU样品完全溶于氘代二甲亚砜。

采用FTIR仪对透明MDI基TPU进行结构表征,波数范围4 000~600 cm^{-1} 。

采用GPC仪,按照GB/T 21863-2008对弹性体的分子量及其分布进行测试分析。多分散性指数(PDI,简称 P)计算公式见式(1)。

$$P = \frac{M_w}{M_n} \quad (1)$$

式中: M_n 为数均分子量; M_w 为重均分子量。

采用雾度计,按照GB/T 2410-2008对TMPU进行雾度及透光率分析。样品保持表面平整、光滑,无明显划痕、气泡或其他缺陷,且厚度一般要求为2~10mm。取3~5个测量点的平均值作为样品的雾度值和透光率 a 值。

采用紫外-可见光光度计,按照GB/T 16422.3-2022对TMPU的透光率特性进行分析,测得透光率

b 值,扫描模式范围240~800nm。

采用阿贝折射仪,按照GB/T 39691-2020对TMPU的折光率进行表征。用水[折光率(n_D)=1.333 02]进行校准,放置尺寸为2cm×4cm的样品进行测试,重复测量3次,取平均值。

采用DMA仪研究TMPU的动态黏弹性响应特性。采用液氮骤冷至-50℃并恒温平衡1min后,以3℃/min线性升温速率扫描至160℃。

采用DSC仪测试TMPU的热性能和结晶性能。先从室温以10℃/min降温速率降至-60℃;随后以相同的速率升温至250℃并采集热流信号以便分析玻璃化转变温度(T_g)等热性能参数。

采用TG分析仪分析TMPU样品的热稳定性。加热速度为10℃/min,加热范围为30~800℃。

采用XRD仪研究TMPU在不同扩链剂时的结构有序程度。采用广角连续扫描模式,设置 2θ 角度扫描范围为10°~50°,以10(°)/min的步进速率进行精确测量。

采用SEM对TMPU样品微观形貌进行观察分析。测试前对拉伸断面进行2~3 min的喷金处理,扫描倍率为500倍,加速电压为15 kV。

采用接触角测试仪,按照GB/T 30693-2014对TMPU样品进行静态接触角测量,表征样品表面的润湿性能。通常需在同一表面不同位置测量3~5次取平均值。

溶解性测试:称量0.5 g测试的TMPU样品(m_0),放在装有16 mL DMF溶液的广口瓶中浸泡24 h,分别称量溶胀后TMPU样品质量(m_1)和干燥后TMPU样品质量(m_2)。按照公式(2)和公式(3)计算其凝胶含量(G)和溶胀率(S)。

$$G = \frac{m_2}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$S = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad (3)$$

采用万能材料试验机对TMPU的综合力学性能进行系统评估。拉伸性能按照GB/T 528-2009测试,拉伸速率为500 mm/min。撕裂强度依据GB/T 529-2008测试,撕裂速率为500 mm/min。

采用邵氏A型硬度计,依据GB/T531.1-2008测试TMPU的硬度。

2 结果与讨论

2.1 TMPU化学结构

采用FTIR和核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)对合成TMPU进行结构表征,分别见图2和图3。由图2可知,在 $3\,320\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰是氨基N—H伸缩振动吸收峰,而 $2\,950\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,860\text{ cm}^{-1}$ 处的C—H振动峰则对应主链中甲基与亚甲基的脂肪族结构,峰强度显著高于短链扩链剂(EG)所制备TMPU-1,表明主链柔顺性增加^[18]。 $1\,598\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环骨架振动峰, $1\,700\text{ cm}^{-1}$ 左右为氨基甲酸酯羰基振动峰^[19]。 760 cm^{-1} 附近的弱峰为长链亚甲基 $(\text{CH}_2)_8$ 的面内摇

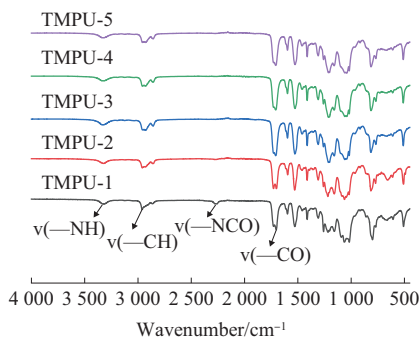


图2 TMPU的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of TMPU

摆振动,是辛二醇长碳链典型指纹特征^[20]。与TMPU-1相比,以1,2-ODO和1,8-ODO为扩链剂制得的TMPU-2至TMPU-5弹性体在 $2\,260\text{ cm}^{-1}$ 处均无吸收峰,证实异氰酸酯基已全部参与聚合反应,但在加入EG的TPU中出现弱的异氰酸酯基残留峰,因为短链扩链剂EG活性较高,聚合反应速率较快,黏度快速增加导致少量—NCO基团被包埋,无法完全发生聚合反应^[21]。因此,长链二醇扩链剂有利于促进聚合反应完全。

采用 $^1\text{H-NMR}$ 进一步验证TMPU的结构,如图3所示,TMPU-1材料的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中扩链剂EG的亚甲基质子H-14~15位于4.19处。TMPU-2材料的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中,扩链剂1,8-ODO的亚甲基质子H-16和H-23位于3.96处、H-17和H-22位于1.6处、H-18和H-21位于1.51处、H-19和H-20位于1.29处。TMPU-3材料的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中苯环质子的特征峰分别位于7.34 (H_b)和7.07 (H_c)处,苯环中间亚甲基质子位于3.76 (H_d)处,扩链剂与MDI反应所形成的氨基甲酸酯结构中N—H键的特征信号位于9.6 (H_a)处。PCL结构中H-1~5分别位于3.97、1.51、1.27、1.51、2.25处。1,2-ODO扩链剂主链结构质子H-6~7的峰分别位于4.27、4.09处,烷基侧链亚甲基质子H-8~12的峰位于1.27处,而烷基侧链甲基质子H-13峰位于0.83处。 $^1\text{H-NMR}$ 谱图结果表明不同种类的扩链剂均成功引入TPU中。

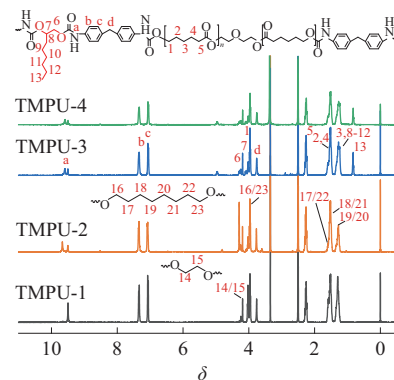


图3 TMPU的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of TMPU

TMPU的分子量见表2,采用不同扩链剂制备的TMPU具有不同的重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n)。EG与异氰酸酯反应活性高,聚合反应速率快,反应体系黏度的快速增加导致反应活性基团被包埋、反应不彻底,分子量较低。与EG相比,1,8-ODO扩链剂分子的两个羟基之间具有较长的烷基

链,羟基与异氰酸酯反应活性较低,反应体系黏度增加较慢,有利于分子量的提高。因此,与TMPU-1材料相比,TMPU-2材料具有更高的分子量和更小的PDI值。与EG和1,8-ODO相比,1,2-ODO扩链剂虽然具有邻二醇结构,但烷基侧链的空间位阻效应可以抑制聚合反应速率,反应体系黏度增加较慢,羟基和预聚物末端异氰酸酯活性基团可以充分接触而充分反应,获得更高的分子量。因此,TMPU-3材料呈现更高的分子量和更小的PDI值。然而,随着支化试剂PPG-3的加入,支化预聚物流体力学半径减小,预聚物末端异氰酸酯基团活动能力增强,扩链反应速度加快,导致分子量降低、分子量分布变宽。因此,TMPU-4材料的分子量低于TMPU-3,但仍高于TMPU-1,TMPU-4材料的PDI值最大。

表2 TMPU的分子量数据

Tab. 2 Molecular weight data of TMPU

Samples	$M_n/(\times 10^4$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_w/(\times 10^4$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_z/(\times 10^4$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$[\eta]/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$	PDI
TMPU-1	0.295	0.879	1.81	0.62	2.97
TMPU-2	1.22	3.26	7.12	1.50	2.67
TMPU-3	1.82	4.61	10.0	1.44	2.53
TMPU-4	0.793	2.41	5.48	0.94	3.04

Notes: M_n is number-average molecular weight; M_w is weight-average molecular weight; M_z is Z-average molecular weight; $[\eta]$ is intrinsic viscosity; PDI is polydispersity index.

2.2 TMPU 微观结构

TPU 微观结构对其透光性和力学性能具有重要影响,采用XRD仪和SEM对制备的TMPU材料进行分析,分别如图4和图5所示。由图4可知,不同扩链剂制备的TPU材料均在 $2\theta \approx 20^\circ$ 出现了衍射峰,表明TMPU材料均有一定的结晶性。与添加1,2-ODO扩链剂的TMPU-3~5材料相比,TMPU-1和TMPU-2材料的衍射峰相对较窄,结晶度较高,其

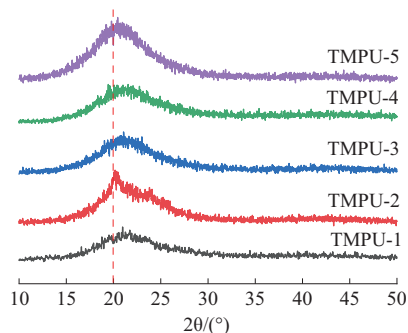


图4 TMPU的XRD曲线

Fig. 4 XRD curves of TMPU

SEM图(图5a、图5b)表明其微相分离结构更明显^[22]。EG的短链紧密排列和1,8-ODO的长链规整排列,促进硬段形成高度有序、排列紧密的结晶相微区,晶粒的尺寸较大。1,2-ODO的疏水性烷基侧链通过空间位阻破坏氢键网络的连续性和规整性,抑制硬段结晶聚集与有序堆砌,显著降低微相分离程度(硬段相区尺寸 <100 nm)并细化了晶粒,由其SEM图(图5c至图5e)可见硬段分散相尺寸较小且分散。随着PPG-3含量的增加,衍射峰高度呈现出先减后增的态势,表明PPG-3质量分数为3%时TMPU结晶性较低、晶粒较细、硬段分散均匀。

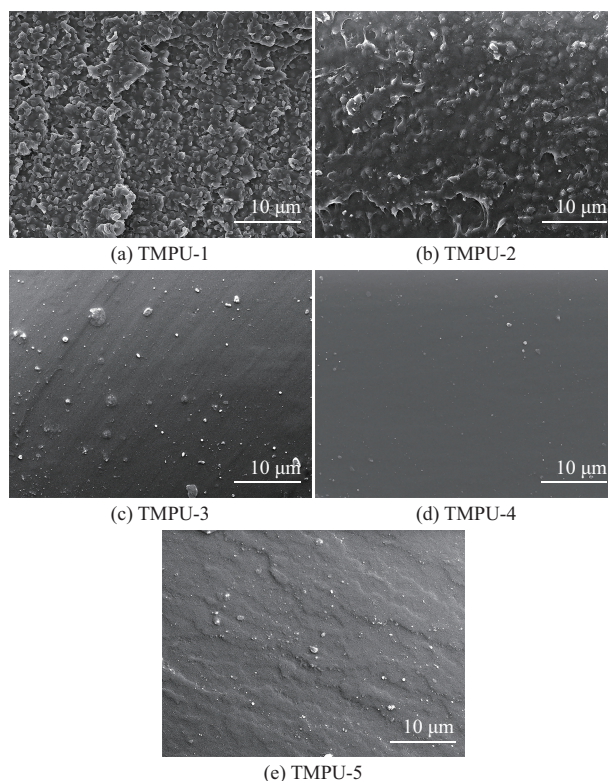


图5 TMPU的SEM照片

Fig. 5 SEM photos of TMPU

2.3 TMPU 光学性能

TMPU 样品透明性如图6所示,TMPU-1、TMPU-2材料透光性较低,TMPU-3~MPU-5材料具有明显的透光性。通过雾度计和紫外-可见光光度计分析TMPU的光学性能。图7为TMPU的紫外-可见光(UV-Vis)曲线。表3为TMPU的透明测试数据。由图7和表3可知,TMPU-1和TMPU-2材料透明度较低,扩链剂EG和1,8-ODO赋予聚氨酯分子链较好的规整性和对称性,链段之间氢键作用导致链段运动能力下降,硬段易于形成规整的聚集态结构和软硬段微相分离结构,透射光在两相区界面处



图6 TMPU的透明性对比图

Fig. 6 Comparison of transparency of TMPU

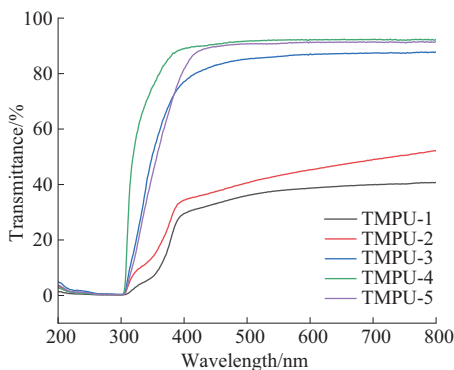


图7 TMPU的UV-Vis曲线

Fig. 7 UV-Vis curves of TMPU

发生散射,使得弹性体变得不透明。TMPU-1和TMPU-2材料的雾度均为100%,透光率a分别为53.6%和61.5%,透光率b分别为40.8%和52.2%,折光率仅有1.54和1.55。以1,2-ODO为扩链剂的TMPU-5材料的透光率达94.3%,远高于TMPU-1(53.6%)和TMPU-2(61.5%)。以1,2-ODO为扩链剂可以在聚氨酯分子中引入疏水性烷基侧链,可以显

表3 TMPU的透明测试数据

Tab. 3 Transparent test data of TMPU

Samples	Haze/%	Transmittance (a)/%	Transmittance (b)/%	Refractive index(n_D)
TMPU-1	100±0	53.6±2.5	40.8±2.1	1.54±0.3
TMPU-2	100±0	61.5±4.0	52.2±2.5	1.55±0.5
TMPU-3	4.77±1.5	87.8±3.2	87.8±2.2	1.67±0.2
TMPU-4	5.23±2.2	95.0±3.9	92.2±3.1	1.65±0.3
TMPU-5	5.76±1.8	94.3±2.7	91.4±3.4	1.59±0.2

Notes: Transmittance (a) is obtained by haze meter test; transmittance (b) is obtained by UV-Vis photometer test (800 nm).

著降低聚氨酯分子链的规整性,通过空间位阻效应阻碍分子链间氢键的形成,从而影响软硬段微相分离结构,硬段相尺寸减小,透光率增加,TMPU-3透光率a达到了87.8%,透光率b达到了87.8%,雾度仅有4.77%,折光率达到了1.58以上,说明其内部分散均匀,微相分离较弱^[23]。分析对比表3、图6和图7可知,以1,2-ODO为扩链剂,添加PPG-3构建支化结构,可进一步提升材料的透光率,当PPG-3质量分数为3%时,TMPU-4材料的透光率a达到95.0%,透光率b达到92.2%,雾度为5.23%,折光率达到了1.65,因为支化结构进一步抑制了微相分离结构的形成^[24],其透光率高于脂肪族聚氨酯(91%~93%)^[25]。

2.4 TMPU力学性能

表4为TMPU的力学性能测试数据。由TMPU的力学性能分析可知,EG的短链结构会导致硬段微区氢键密度高、硬段紧密堆积、分子链段运动能力低、应力传递效率低,拉伸强度为28.8 MPa,撕裂强度为114 kN/m,硬度达到94。由于1,8-ODO扩链剂的长碳链结构会使弹性体在撕裂过程中更好地吸收能量,撕裂强度提高至135 kN/m,拉伸强度提高至38.4 MPa,1,8-ODO的结晶倾向(烷烃链有序排列)可以进一步强化硬段微区,使其硬度达到96。1,2-ODO扩链剂的疏水性烷基侧链阻碍链段间氢键的形成,使TMPU的分子链柔性增加,硬段与软段相容性提高,其拉伸强度提高至36.3 MPa。支化试剂PPG-3可发挥相容剂的作用,提高软硬段

表4 TMPU的力学性能测试数据

Tab. 4 Mechanical performance tests data of TMPU

Samples	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tear strength/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Shore hardness
TMPU-1	28.8±4.1	267±48	114±4	94.0±0.4
TMPU-2	38.4±1.2	420±12	135±2	96.0±0.5
TMPU-3	36.3±3.3	373±18	55±4	77.0±0.2
TMPU-4	45.0±1.6	310±6	75±4	85.0±0.6
TMPU-5	39.9±0.7	327±35	115±12	97.5±0.3

相容性,降低微相分离程度,有利于提高弹性体拉伸强度和撕裂强度。当PPG-3质量分数为3%时(TMPU-4),拉伸强度最高,达到45.0 MPa,比透明脂肪族TPU(拉伸强度20 MPa)^[3]和PCL/MDI非透明TPU(拉伸强度35 MPa)具有更高的拉伸强度^[26]。当PPG-3质量分数为10%时(TMPU-5),撕裂强度比TMPU-3和TMPU-4材料高,达到115.0 kN/m,硬度最高,为97.5。因为随着PPG-3含量的增加,分子交联密度增加,分子链运动受阻,其内部高度缠结的结构网络使材料的韧性下降,拉伸强度会略有降低,但硬度提高,撕裂强度也会显著提高。

2.5 TMPU溶解性能

表5为TMPU的溶解性测试数据。图8为TMPU在DMF中静置24 h后的照片。由表5和图8可知,PPG-3质量分数为0%、3%时,TMPU均可溶于DMF,PPG-3质量分数为10%时,TMPU-5在DMF中仅溶胀而不溶解,凝胶含量为100%以及溶胀率为1216%,说明PPG-3含量较高时导致交联结构的形成。

表5 TMPU的溶解性测试数据

Tab. 5 Solubility test data of TMPU

Samples	G/%	S/%
TMPU-1	0	0
TMPU-2	0	0
TMPU-3	0	0
TMPU-4	0	0
TMPU-5	100	1216



图8 TMPU在DMF中静置24 h后的照片

Fig. 8 Photos of TMPU after resting in DMF for 24 hours

2.6 TMPU亲疏水性

图9为TMPU接触角测试图。由图9可以看出,加入1,2-ODO的样品疏水性最好。加入1,8-ODO和EG的样品接触角测量数值都低于90°,表明弹性体表面具有亲水性。加入1,2-ODO的样品接触角数值高于90°,说明1,2-ODO的疏水性烷基侧链导致弹性体亲水性降低。TMPU-4和TMPU-5材料的接触角都大于100°,TMPU-5材料接触角高达

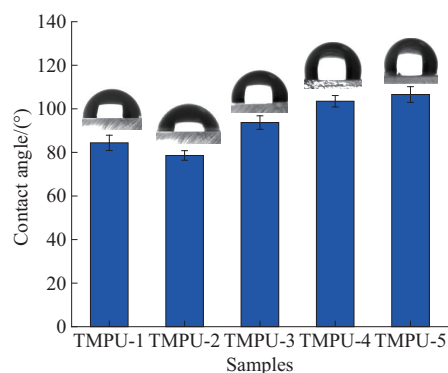


图9 TMPU接触角测试图

Fig. 9 TMPU contact angle test diagram

106°,表明支化结构进一步提高了弹性体疏水性。

2.7 TMPU热性能测试分析

图10和图11分别为TMPU的DSC和DMA测试曲线。表6为TMPU的热性能测试数据。通过DSC仪对TMPU的 T_g 进行分析,结果发现1,2-ODO的引入得到的TMPU3的 T_g (18.5 °C),明显高于EG和1,2-ODO制备得到的TMPU1和TMPU2的 T_g (-14.5、-13.1 °C)。这是因为 T_g 受硬段结晶性与交联程度影响,1,8-ODO与EG促进硬段有序排列,提高了材料的结晶度,促使其微相分离程度提高,从而降低软段 T_g ;而1,2-ODO因两个羟基位置相邻,削弱了对碳链旋转的阻碍,破坏硬段有序结构,增强链柔性,提高了TPU的 T_g ,表明其显著提高了软硬段相容性,降低了微相分离程度^[27-28]。同时,TMPU-2材料在160 °C附近出现了熔点,证实1,8-ODO体系的结晶性较好。1,2-ODO体系中,随PPG-3含量增加, T_g 略有提高,在PPG-3质量分数为10%时TMPU的 T_g 最高,这是因为交联程度高导致的。DMA中的 T_g 的变化规律与DSC的相似(图11和表6)。

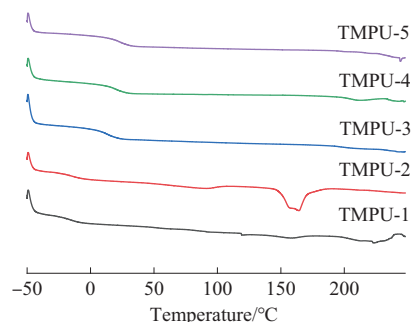


图10 TMPU的DSC测试曲线

Fig. 10 DSC test curves of TMPU

通过DMA储能模量曲线(如图11a)分析可知,不同扩链剂对TMPU的储能模量具有显著影响。

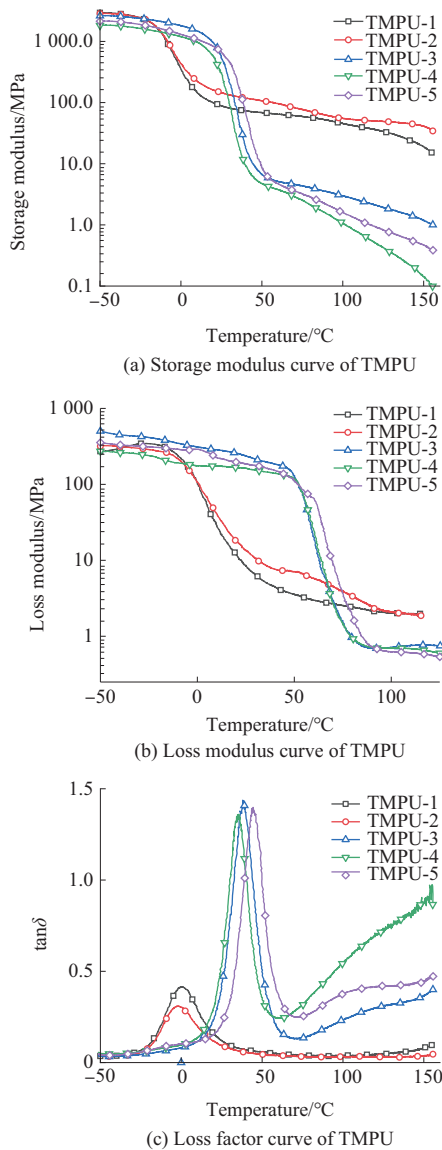


图11 TMPU的DMA曲线

Fig. 11 DMA curves of TMPU

表6 TMPU的热性能测试数据

Tab. 6 Thermal performance test data for TMPU

Samples	T_g (DMA)/ °C	T_g (DSC)/ °C	T_0 /°C	T_{max1} /°C	T_{max2} /°C	T_{max3} /°C
TMPU-1	-1.58	-14.5	256	257	327	406
TMPU-2	-1.31	-13.1	296	322	339	386
TMPU-3	38.8	18.5	246	263	320	387
TMPU-4	38.0	20.3	258	273	333	378
TMPU-5	43.9	22.2	263	272	331	400

Notes: T_g (DMA) is glass transition temperature detected by DMA; T_g (DSC) is glass transition temperature detected by DSC; T_0 is initial decomposition temperature; T_{max1} is the maximum decomposition temperature of small-molecule organics; T_{max2} is the maximum decomposition temperature of MDI hard segment cleavage; T_{max3} is the maximum temperature of soft segments decomposition detected by TG.

在低温区($<-25\text{ }^\circ\text{C}$), TMPU-1和TMPU-2材料的储能模量较高,而以1,2-ODO为扩链剂的TMIPU-3材料的储能模量均较低,说明EG的短链结构和1,8-ODO规整的结构有助于硬段有序排列,而1,2-ODO因较长的疏水性烷基侧链降低了材料的结晶度,导致储能模量降低^[29]。随着温度升高, TMPU-3材料的储能模量下降最为明显(与TMPU-1和TMIPU-2相比),在高温区达到最低,表明其硬段规整性较差,微相分离较弱,分子间氢键作用减弱^[30]。相比之下,1,8-ODO样品在高温区仍保持最高的储能模量,说明其硬段排列更为规整,结晶性较好,热力学稳定性更佳。

图12为TMPU的TG和DTG曲线。由TG(如图12和表6)分析出弹性体呈现出三个热失重阶段:第一阶段是体系中小分子有机物的挥发所导致,最大分解温度(T_{max1})区间为 $257\sim 322\text{ }^\circ\text{C}$;第二阶段是硬段MDI与扩链剂发生断裂分解的进程,最大分解温度(T_{max2})区间为 $320\sim 339\text{ }^\circ\text{C}$;第三阶段是软段分解的温度,最大分解温度(T_{max3})区间为 $386\sim 406\text{ }^\circ\text{C}$ ^[31]。不同扩链剂(TMPU-1~TMPU-3)的实验数据说明,引入1,8-ODO作为扩链剂的TPU热稳定性最好,这是由于其微相分离程度较大、结晶性较好,硬段间的氢键作用较强。其次,EG的加入使硬段结构更加规

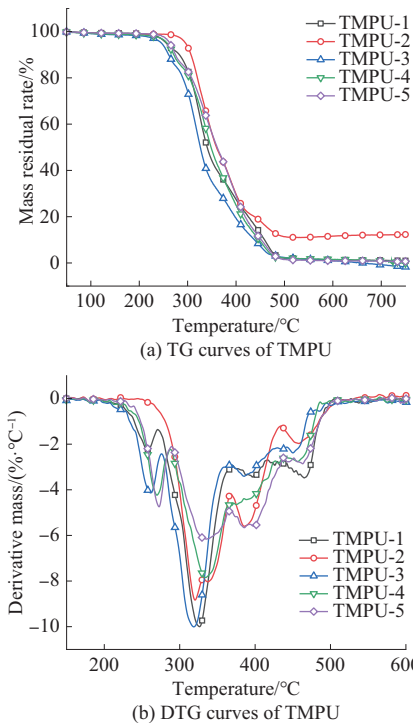


图12 TMPU的TG和DTG曲线

Fig. 12 TG and DTG curves of TMPU

整,有助于提高TPU材料的热稳定性,1,2-ODO的加入会使硬段的规整性下降,分子间作用力减弱,初始分解温度会降低。在1,2-ODO体系中(TMPU-3至TMPU-5),PPG-3的加入可明显提高TMPU的热稳定性。PPG-3质量分数为10%时TMPU的初始分解温度最高,为263 °C,说明其内部发生了交联,延缓了热分解速率。

3 结论

(1)以1,2-ODO为扩链剂,在聚氨酯分子中引入疏水性烷基侧链,降低聚氨酯分子链的规整性,通过空间位阻效应抑制分子链间氢键和软硬段微相分离结构的形成,使硬段相尺寸减小,显著提升TMPU透光率,最高可达95.0%。

(2)TMPU实现了高透明与优异力学性能的双向平衡。以1,2-ODO为扩链剂,通过添加少量支化试剂PPG-3,抑制微相分离结构,提高软硬段相容性,在保持高透明性的同时实现力学性能的提高,拉伸强度最高可达45.0 MPa,且制备的TMPU具有良好的溶解性和热稳定性。

该文阐明了含烷基侧链二元醇扩链剂通过破坏氢键规整性提高透明性的新机制,同时拓展了透明TPU的功能化应用边界。

参考文献

- [1] 王雯丽,李斌,周栋梁,等. 高透明聚氨酯弹性体制备策略与性能研究进展[J]. 塑料科技, 2023, 51(4):106–110.
WANG Wenli, LI Bin, ZHOU Dongliang, et al. Research progress in preparation strategy and properties of high transparent polyurethane elastomers[J]. *Plastics Science and Technology*, 2023, 51(4): 106–110.
- [2] 张军瑞,戴子林,涂伟萍,等. 高性能透明聚氨酯的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(17):91–94, 104.
ZHANG Junrui, DAI Zilin, TU Weiping, et al. Progress of high-performance transparent polyurethanes[J]. *Materials Reports*, 2013, 27(17):91–94, 104.
- [3] 武浩浩,谢昊圃,田新欣,等. 聚酯-聚醚型聚氨酯的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9):17–21.
WU Haohao, XIE Haopu, TIAN Xinxin, et al. Preparation and properties of polyester-polyether polyurethane[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(9):17–21.
- [4] 厉蕾. 脂肪族透明聚氨酯弹性体的结构与性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2005.
LI Lei. The structure and performance of aliphatic transparent polyurethane elastomers[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2005.
- [5] PAN G F, WANG Z, KONG D Q, et al. Transparent, flame-retarded, self-healable, mechanically strong polyurethane elastomers: Enabled by the synthesis of phosphorus/nitrogen-containing oxime chain-extender[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(6). DOI:10.1002/app.51598.
- [6] 孙家干. MDI基聚氨酯材料的制备及性能研究[D]. 合肥:安徽大学, 2011.
SUN Jiagan. Research on preparation and properties of MDI based polyurethane material[D]. Hefei: Anhui University, 2011.
- [7] CHEN P H, YANG Y F, LEE D K, et al. Synthesis and properties of transparent thermoplastic segmented polyurethanes[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2007, 26(1):33–40.
- [8] 刘红岩. 高性能聚氨酯弹性体胶膜的制备及应用研究[D]. 长春:长春工业大学, 2024.
LIU Hongyan. Study on the preparation and application of high-performance polyurethane elastomer film[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2024.
- [9] 程国华,刘学鹏,徐瑞祥,等. 聚醚软段对HMDI基透明聚氨酯弹性体性能的影响[J]. 聚氨酯工业, 2016, 31(4):40–43.
CHENG Guohua, LIU Xuepeng, XU Ruixiang, et al. Effect of polyether soft segments on the properties of HMDI based transparent polyurethane elastomers[J]. *Polyurethane Industry*, 2016, 31(4): 40–43.
- [10] 张聪聪,郑梦凯,李伯耿. 软段结构对聚氨酯弹性体性能的影响[J]. 化工学报, 2019, 70(10):4 043–4 051.
ZHANG Congcong, ZHENG Mengkai, LI Bogeng. Effect of soft segment structure on properties of polyurethane elastomers[J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(10):4 043–4 051.
- [11] BAOUCH Z, JARIYAVIDYANONT K, MONI L, et al. Cooling rate-dependent polymorphism in thermoplastic polyurethanes: Effect of hard segments content[J]. *Polymer*, 2025, 328. DOI: 10.1016/j.polymer.2025.128477.
- [12] PENG F, YANG X W, ZHU Y, et al. Effect of the symmetry of polyether glycols on structure-morphology-property behavior of polyurethane elastomers[J]. *Polymer*, 2022, 239. DOI: 10.1016/j.polymer.2021.124429.
- [13] 胡帅帅,陈双,刘育红,等. 聚氨酯微相分离结构对力学性能的影响分析[J]. 塑料, 2023, 52(3):109–114, 125.
HU Shuaishuai, CHEN Shuang, LIU Yuhong, et al. Analysis of the influence of polyurethane microphase separation structure on mechanical properties[J]. *Plastics*, 2023, 52(3):109–114, 125.
- [14] 王真,董良,管永,等. 热塑性聚氨酯弹性体透明性影响因素研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2023, 21(4):69–71.
WANG Zhen, DONG Liang, GUAN Yong, et al. Study of factors influencing transparency of thermoplastic polyurethane elastomer [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2023, 21(4): 69–71.
- [15] XIANG C X, CHEN H X, WANG W W, et al. Transparency-tunable and moderate-temperature healable thermoplastic polyurethane elastomer based on bisphenol A chain-extender[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(6). DOI: 10.1002/app.49794.

- [16] DANG H C, ZHANG Z L, SUN R B, et al. Construction of a transparent, robust, shape-memory and self-healing MDI-based polyurethane elastomer[J]. *Polymers*, 2025, 17(9). DOI: 10.3390/polym17091243.
- [17] 包志远,付小亮,何勇.一种高透明耐磨型热塑性聚氨酯弹性体材料及其制备方法:202310000450.X[P]. 2023-01-03.
BAO Zhiyuan, FU Xiaoliang, HE Yong. A highly transparent wear-resistant thermoplastic polyurethane elastomer material and preparation method thereof: 202310000450.X[P]. 2023-01-03.
- [18] AGUIAR R, MILLER R E, PETEL O E. Synthesis and characterization of partially silane-terminated polyurethanes reinforced with acid-treated halloysite nanotubes for transparent armour systems[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10. DOI: 10.1038/s41598-020-70661-3.
- [19] STERN T. Conclusive chemical deciphering of the consistently occurring double-peak carbonyl-stretching FTIR absorbance in polyurethanes[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30(3):675–687.
- [20] MA Y, WU L F, LI S L, et al. Regulating the structure of thermoplastic polyurethane elastomers with a diol chain extender to strength performance[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(22). DOI:10.1002/app.53921.
- [21] CYSEWSKI P, KRÓL P, SHYICHUK A. First principle simulations of ethylene glycol addition to diisocyanates[J]. *Macromolecular Theory and Simulations*, 2007, 16(5):541–547.
- [22] NAHEED S, ZUBER M, SALMAN M, et al. Impact of macrodiols on the morphological behavior of H12MDI/HDO-based polyurethane elastomer[J]. *Polymers*, 2021, 13(13). DOI: 10.3390/polym13132060.
- [23] SENEVIRATHNA S R, AMARASINGHE D A S, KARUNARATNE V, et al. Effect of microstructural arrangement of MDI-based polyurethanes on their photoproperties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(18). DOI: 10.1002/app.47431.
- [24] 叶耘峰,李乐,唐果东,等.高折射率透明聚氨酯弹性体的制备及性能研究[J]. *聚氨酯工业*, 2018, 33(6):9–11.
YE Yunfeng, LI Le, TANG Guodong, et al. Preparation and properties of transparent polyurethane elastomers with high refractive index[J]. *Polyurethane Industry*, 2018, 33(6):9–11.
- [25] 李海柱,徐勤福,仪海霞,等.柔性透明聚氨酯弹性体制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(7):49–53, 82.
LI Haizhu, XU Qinfu, YI Haixia, et al. Preparation and properties of flexible transparent polyurethane elastomer[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(7):49–53, 82.
- [26] 王玉龙,党海春,甄海龙,等.PCL/MDI/BDO型聚氨酯弹性体的性能[J]. *塑料*, 2016, 45(6):93–95, 106.
WANG Yulong, DANG Haichun, ZHEN Hailong, et al. Properties of PCL/MDI/BDO polyurethane elastomer[J]. *Plastics*, 2016, 45(6):93–95, 106.
- [27] 刘凉冰.聚氨酯弹性体玻璃化转变温度的影响因素[J]. *聚氨酯工业*, 2003, 18(4):5–9.
LIU Liangbing. Affecting factors of glass transition temperature of polyurethane elastomer[J]. *Polyurethane Industry*, 2003, 18(4):5–9.
- [28] BAOUCH Z, SANGRONIZ L, SHI Y X, et al. Self-nucleation enables polymorphic selection in thermoplastic polyurethanes[J]. *Macromolecules*, 2025, 58(18):9 876–9 886.
- [29] 樊慧娟,王晶,张惠.动态热机械分析在聚合物及复合材料中的应用[J]. *化学与黏合*, 2017, 39(2):132–134.
FAN Huijuan, WANG Jing, ZHANG Hui. Applications of dynamic mechanical thermal analysis in polymers and composite materials[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2017, 39(2):132–134.
- [30] 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.
- [31] SINGH A, KISHORE P, KUMAR R, et al. Effect of the curative on the thermal decomposition behavior and kinetics of polyester-based polyurethanes[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2023, 62(3):129–152.