

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.12.028

PUE耐热性研究进展

曲淼,程汝超,乔运昌,刘宝威,李继新

(沈阳工业大学石油化工学院,辽宁辽阳 111003)

摘要:聚氨酯弹性体(PUE)具有高抗冲、弹性好、延伸率高、抗撕裂性优异等特点,被广泛应用于诸多领域,是目前具有发展潜力的六大合成材料之一。叙述了PUE的结构特点、影响PUE耐热性的因素以及提高其耐热性的改性方法。分析了近些年来PUE的合成原料(异氰酸酯、低聚物多元醇、扩链剂和交联剂)和聚合工艺等因素对PUE耐热性的影响。并对物理和化学改性提高PUE耐热性进行综述,得出了物理改性中的无机填料和化学改性中的有机硅改性具有较广阔的发展前景。

关键词: 聚氨酯弹性体;耐热性;扩链剂;交联剂;改性

中图分类号: TQ322.4+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)12-0176-07

Research Progress on Heat Resistance of PUE

Qu Miao, Cheng Ruchao, Qiao Yunchang, Liu Baowei, Li Jixin

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

Abstract : Polyurethane elastomer (PUE) has the characteristics of high impact resistance, good elasticity, high elongation and excellent tear resistance, and is widely used in many fields, and is one of the six major synthetic materials with development potential. The structural characteristics of PUE, the factors affecting the heat resistance of PUE and the modification methods to improve its heat resistance were described. The effects of PUE on the heat resistance of PUE were analyzed when the synthetic raw materials (isocyanates, oligomeric polyols, chain extenders and crosslinkers) and polymerization processes of PUE were changed in recent years. In addition, the physical and chemical modification to improve the heat resistance of PUE was reviewed, and it was concluded that the inorganic fillers in physical modification and the organic silicon modification in chemical modification have broad development prospects.

Keywords : polyurethane elastomers ; heat resistance ; chain extenders ; crosslinkers ; modification

聚氨酯弹性体(PUE)又称聚氨基甲酸酯橡胶,是指具有氨基甲酸酯(—NHCOO—)重复结构单元^[1-2]的材料, —NHCOO—是由异氰酸酯与羟基化合物合成的,反应方程式如图1所示。其弹性模量(E)介于塑料和橡胶之间^[3],具有加工成本低、耐压缩性、密度小、耐溶剂性、耐老化性等优点^[4-5],被广泛应用于交通运输、体育运动、工程组件、电子工业、军事工程、印刷工业、汽车行业等领域^[6-7],2022年全球聚氨酯(PUR)产量超过2 570万t,并且增长平稳^[8]。

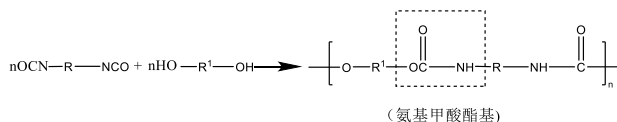


图1 二异氰酸酯与二元醇的反应式

PUE的物理结构包括分子链的构型、构象和聚集态结构。从分子结构角度看是由低玻璃化转变温度(T_g)的软段(SS)和高 T_g 的硬段(HS)交替组成的嵌段聚合物^[9-10],HS约占10%~50%,比较僵硬,其主要结构是异氰酸酯、扩链剂(CE);SS约占50%~90%,较柔顺,呈现无规卷曲状态,常温下有许多构型、构象,其主要结构是聚酯多元醇^[11-12],由于HS和SS之间的溶解度参数、内聚能密度不同^[13-14]、热力学不相容^[15-16]以及极性不同^[17-18],会自发地通过分散聚集形成微相分离结构,其中HS中的一NHCOO—会和SS中醚基团形成氢键^[19],而氢键有利于HS的聚集,利于微相分离^[20],而微相分离是PUE物理结构的独有的特性,PUE的物性不仅与化学结构有关,还与微相分离的程度有关。HS中形成的结晶对于SS无定形区起填料增强作用,所以HS的数量越多、越规整,PUE

通信作者: 李继新,教授,主要研究方向为高分子材料合成与加工

收稿日期: 2023-10-19

引用格式: 曲淼,程汝超,乔运昌,等.PUE耐热性研究进展[J].工程塑料应用,2023,51(12):176-182.

Qu Miao, Cheng Ruchao, Qiao Yunchang, et al. Research progress on heat resistance of PUE[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(12):176-182.

的力学性能越好;而SS主要影响PUE的低温力学性能和弹性性能,这因为SS含量的增加会促使高分子链更容易发生旋转现象,从而让PUE弹性性能和低温力学性能显著提升^[21-22]。

普通的PUE只能长期使用于80℃以下,80~100℃只有数天的寿命,短期内使用的温度上限为120℃,且仅能使用数小时^[23],200℃就会降解^[24],这是由于PUE分子中含有大量极性基团,动态下分子之间的内摩擦生热严重。较高温下,PUE的硬度、强度和模量均下降,其形状、大小发生改变^[25],限制PUE在某些高温操作条件下的应用^[26-27],因此研究PUE的耐热性具有重要的意义。

1 PUE耐热性的影响因素

由于PUE是一种合成材料,所以影响PUE耐热性的因素有很多^[28],合成的原料、HS和SS的结构、相对分子质量、扩链剂、交联剂等^[29-30],因此选择合适的原料以及适宜的原料配比对提高PUE的耐热性是十分重要的^[31],还要注重提高原材料的纯度,这是由于聚合物多元醇的相对分子质量是多分散性的,而异氰酸酯大部分是多异构体的混合物,异构体的存在会破坏HS的规整性,导致结晶度下降,使得PUE的耐热性会降低。严格控制原料的用量、物质的量比及反应条件,使反应过程中尽可能多地生成耐热性强的基团,以及通过对PUE进行物理或者化学改性均能增加PUE的耐热性^[32]。

1.1 异氰酸酯

美国在20世纪40年代初期最先开始研究异氰酸酯和PUE的合成,但是没有引起重视,直到固特异、纳赫等实现甲苯二异氰酸酯(TDI)商品化进一步加快了PUE的发展,二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、氟氯烃(CFC)的问世加快了PUE的开发与利用,学者们也不断制备出一些新型的异氰酸酯,如二甲基苯二异氰酸酯(TODI)等。PUE合成过程中,异氰酸酯不仅与扩链剂(CE)反应还与大分子二元醇反应,因此异氰酸酯与PUE的耐热性有着密不可分的关系^[33]。刘兆阳等^[34]用不同种类的二元醇与1,5-萘二异氰酸酯(NDI),TDI,MDI合成不同的预聚体,在110℃下,测量直角撕裂保持率、拉伸强度保持率,其结果大小顺序均为NDI型>MDI型>TDI型,证明NDI型耐热性能最强,这是因为NDI结构高度对称^[35]而MDI与TDI结构不对称^[36],高度对称的异氰酸酯的HS会发生聚集,熔点上升,耐热性增强^[37]。Qin等^[38]发现合成的NDI型PUE具有优异的微相分离,并且起始分解温度增加了10%,而微相分离程度越大,耐热性就会越好。Hu等^[36]制备出的TODI基PUE的玻璃化转变温度可达200℃,由此可见异氰酸酯的种类对于提高PUE的耐热性有着密不可分的关系。因此在合成PUE的过程中,在常用芳香族类异氰酸酯中的MDI,TDI,NDI中,要首选NDI,或者在异氰酸根基团前加入耐热性高的基团,以此增强PUE耐热性。

1.2 低聚物多元醇

合成PUE中SS的低聚物多元醇^[39],有聚酯型^[40-41]、聚醚

型^[42]和聚烯烃型多元醇^[43],通常低聚物多元醇的官能度为2~3,分子量为1 000~3 000。不同种类、结构的多元醇和耐热解温度不同的基团,对PUE耐热性都有影响^[44]。Xu等^[45]使用聚醚和聚酯多元醇通过一步聚合方法合成了PUE/聚硅氧烷弹性体,通过各种测试方法表征了分别含聚四乙醚二醇(PTMG)和聚碳酸酯二元醇(PCDL)的PUE/聚硅氧烷弹性体的性能。结果表明,含PTMG的PUE/聚硅氧烷弹性体的耐热指数高达154℃,并且优于含PCDL的弹性体,由此可见聚酯型PUE的热稳定性优于聚醚型^[46],SS的聚醚二醇对称性越强,PUE耐热性能越强^[47]。Zhou等^[48]以2-(2,2,3,3,3-五氟丙氧基甲基)环氧乙烷为原料,制备出一种新型无规嵌段端羟基聚醚-聚全氟丙烷缩水甘油醚(PPFEE)作为SS,多异氰酸酯多芳基多亚甲基异氰酸酯为HS,二月桂酸二丁基锡为催化剂,在不同的固化条件下制备了侧链含氟的PPFEE基PUE,其合成的新型PUE的热失重温度为371℃。

1.3 扩链剂

李艳芳等^[49]以低聚物多元醇、二异氰酸酯和异山梨醇(IS)为原料,通过预聚体法合成一系列浇注型PUE,固定异氰酸根值为6.5%、扩链系数为1.0、催化剂含量为200 μg,以MDI与PCDL合成PUE,得到的弹性体拉伸强度为44.54 MPa,撕裂强度为121.92 kN/m,相同条件下,用MDI与ε-己内酯二醇(PCL)合成PU,质量损失率为5%时的温度为300℃,质量损失率为10%时的温度为321℃,这表明IS能有效地提高材料的热稳定性,CE的种类与含量的选择对PUE的力学性能至关重要,CE是低分子量的化合物,如羟基胺、乙二醇或二胺等化合物^[50],在合成PUE的过程中添加CE使分子链扩展延伸^[51],可以提高PUE的玻璃化转变温度、硬度、耐热性等。李海柱等^[52]分别采用了醇类CE和胺类CE与二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)反应,研究发现温度为100℃时,添加醇类CE制备PUE的储能模量小于1 MPa,基本无力学性能,由于醇扩链制备的PUE形成氢键化的氨酯键,胺扩链制备的PUE形成氢键化的脲键,因脲键中与N连接的活性氢数量比氨酯键多一倍,所以形成的氢键数量较多,因此添加胺类CE制备的PUE的耐热性要强于添加醇类CE,而芳香族醇类CE强于脂肪族类CE,原因是芳香族醇类带有刚性苯环基团^[53]。

汤显等^[54]以PCDL为SS,MDI为HS,采用不同链长及同分异构的CE合成了PCDL-PUE,通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪、差示扫描量热(DSC)分析、动态机械性能分析等方法,发现随着CE链段的增加,PCDL-PUE的 T_g 升高,在拉伸400%形变时,永久变形率为19.0%,如果CE中有侧基的存在, T_g 会更高,并在40℃出现结晶。

徐军等^[55]以3,5-二氨基对氯苯甲酸异丁酯(XYlink 1604)、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA)、3,5-二甲硫基甲苯二胺(E-300)芳香族二胺为CE,与相同的异氰酸根指数为4.5%的聚酯型预聚体反应,制备出3种不同的PUE,分别测试其110℃下的拉伸强度以及撕裂强度,将测试的耐

热性能与常温性能数据进行对比,计算其性能保持率,结果表明XYlink 1604拉伸强度保持率为25.9%,撕裂强度保持率为40.8%,MOCA和E-300拉伸强度保持率和撕裂强度保持率分别为20.6%,35.7%和18.9%,33.3%,由此可见XYlink 1604型PUE的耐热性强于MOCA的和E-300。这与CE的分子结构有关:E-300仅有一个苯环,高温下对分子链运动限制力小,所以耐热性最差;而XYlink 1604中含有苯环和酯基,使得PUE氢键含量增加,分子间作用力大,分子链运动限制力大,高温下具有较好的力学性能。

周鑫等^[56]分别采用MOCA,1,4-丁二醇(BDO)、封端二苯基甲烷二胺(S-MDA)、对苯二酚二羟乙基醚(HQEE)为CE,制备聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)/MDI型PUE,BDO-PUE,HQEE-PUE和MOCA-PUE质量损失率5%时对应的温度分别为303.4,306.8℃和330.1℃,MOCA-PU耐热性较为优异,表明胺类CE生成的脲基有利于HS形成强氢键,HS和SS间微相分离程度增加^[57],提高了耐热性。

菅国栋等^[58]采用MDI、六亚甲基二异氰酸酯三聚体、PTMG及2,5-二甲基-2,5-己二醇为原料制备了不同交联度的叔醇扩链PUE,通过溶胀度测试,FTIR及DSC等表征其结构,研究交联度对PUE力学性能和热稳定性能的影响,结果表明叔醇扩链所得的交联PUE具有良好的热稳定性能,其初分解温度均高于312℃,并且在90~120℃具有动态可逆性。

1.4 交联剂

在适当的范围内添加交联剂,可以增加PUE内部交联度,显著提高PUE的耐热性^[59],常用的化学交联剂主要是三羟甲基丙烷(TMP)和三乙醇胺^[60]。交联过度,分子自由移动与整齐排列会受到干扰,阻碍HS链接之间的彼此靠拢,静电作用力降低,抑制氢键的生成,生成的化学交联结构让PUE在高温时仍有比较稳定的化学键合。许召赞等^[61]以丙氧化季戊四醇(PPG-4),4,4'-MDI和PPG-1000为原料,合成含有交联中心的PPG型PU预聚体,以BDO为CE制备微交联PPG型PUE预聚体,发现微交联PPG型PUE预聚体的维卡软化温度由90℃提高至135℃。这由于在一定范围内微交联使得交联密度和交联网状结构增加,干扰分子自由移动和整齐排列^[62],维卡软化温度升高,耐热性加强。

1.5 聚合工艺条件

PUE合成分为一步法、预聚法和半预聚法^[63]等,而预聚法、半预聚法属于两步法。一步法是将多元醇、异氰酸酯和CE等^[44]原料一次性加入到反应容器中,经过混合一次性的充分反应,然后快速将混合液体倒入模具成型^[64],反应流程图如图2所示;预聚法是将异氰酸酯与多元醇反应得到预聚体^[65],再把CE加入到预聚体中进行扩链反应,最后将其混合物模压成型,反应流程图如图3所示;半预聚法由于有的预聚物黏度很大,不便于操作,先将异氰酸酯与部分多元醇在适宜的操作条件下制成半预聚体,再将剩下的多元醇同CE等其他原料全部加入进行半预聚体反应,反应流程图如图

4所示。Krol等^[66]为了使分子链结构可控、分子量分布更窄,采用多步反应合成预聚体,研究表明,由该预聚体制备出的PUE拥有了更高的微相分离以及更有序的HS,热稳定性显著增加。Chen等^[67]曾报道半预聚法制出了维卡软化温度为147℃的PUE,由此可见半预聚法制备的PUE耐热性更加优良,因为脲基和—NHCOO—的热稳定性大于脲基甲酸酯和缩二脲的热稳定性^[68]。而一步法合成的PUE结构有序性较低,所以一步法合成出来的PUE性能较差,但是一步法合成工艺简单、效率较高、成本较低,利于工业化生产^[17],由此可见严格把控聚合加工工艺条件,可改变PUE耐热性。

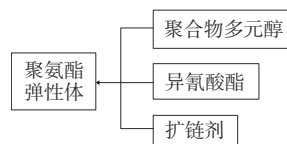


图2 一步法反应合成路线图

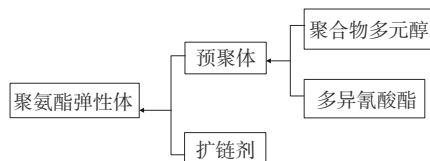


图3 预聚法反应合成路线图

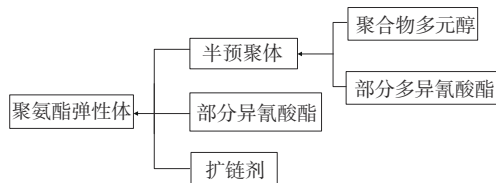


图4 半预聚法反应合成路线图

Gunatillake等^[69]以聚二甲基硅氧烷(PDMS)和MDI作为主要反应原料,分别用一步法和两步法制备一系列PUE。研究表明一步法仅限于合成HS质量分数为40%的PUE,这是由于HS含量较高时,材料HS分散不均匀,会导致力学性能下降,但是通过异氰酸酯封端的大分子二醇与CE进行反应的两步法聚合时会克服反应混合不均匀的问题,生成的PUE具有良好的力学性能。

陈胜等^[70]将PCL,PCDL,MDI,BDO通过一步法和两步法合成一系列PUE,研究表明,一步法合成的PUE的相对分子质量大于两步法合成的PUE,这是由于当采用一步法工艺合成时,异氰酸酯与CE小分子的反应活性高于与大分子多元醇的反应活性,HS中氢键含量增大,分子间作用力增大,同时,PUE分子链分布更宽且不均匀。而采用两步法工艺合成时,由于反应分两步进行,合成的PUE分子链中HS与SS分布更均匀,相对分子质量分子更窄,熔体流动性比一步法合成的相对较好。

2 PUE耐热性的改性

PUE耐热性改性分为物理改性和化学改性:物理改性^[71]指添加耐热性强的分子材料进行共混改性和无机填料改性,常用的无机填料有二氧化钛^[72]、二氧化硅^(SiO₂)^[73]、碳纳

米管^[74]和蒙脱土(MMT)^[75];化学改性主要是将内聚能大、热分解温度高的化学键和官能团^[76],例如杂环基团酰亚胺^[77]、噁唑烷酮^[78]和异氰酸酯环^[79]等引入体系中,提高PUE的耐热性。

2.1 物理改性

物理改性中最为常用的改性方法为无机填料改性,主要原因是性价比高,最容易实现工业化生产^[80],添加无机填料不仅可以降低成本,又能使聚合物的刚性、耐热性、断裂伸长率和拉伸强度等得以改善。

刘守军等^[81]以聚醚N210,TDI-80,MOCA为原料,添加填料(石英粉、玻璃粉、煤沥青)合成出了填充型PUE,对添加不同填料合成出来的物质进行了热性能考察,发现起始分解温度升高15℃,可证明合成PUE过程中填入无机填料可增强PUE的耐热性。

雷雁洲等^[82]以聚己二酸-1,4-丁二醇酯(PBA),MDI-100,BDO为原料,对碳纳米管进行酸处理后,采用原位聚合法制备了PUE/碳纳米管复合材料,利用热重分析、体积电阻率测试、维卡软化温度测试、力学性能测试,研究了碳纳米管质量分数对复合材料的热稳定性、导电性、力学性能的影响。结果表明:经过酸处理后的碳纳米管可以显著提高复合材料的热稳定性和力学性能,碳纳米管质量分数为0.8%时,PUE/碳纳米管复合材料具有优异的热稳定性和力学性能,起始分解温度和拉伸强度较纯PUE分别提高了20.1℃和24.7 MPa,体积电阻率下降6个数量级,维卡软化温度提高了71.3℃。这是由于一定含量的碳纳米管能够搭建三维网络结构,使得碳纳米管能更好地与PUE进行物理共混,进一步提高PUE复合材料的耐热性,拉伸强度等性能。

Kanbur等^[83]用硝酸(HNO₃)/硫酸(H₂SO₄)处理后的富勒烯对PUE进行改性,发现随着富勒烯的加入,PUE的耐热性也会得到提升,因为经过HNO₃/H₂SO₄处理后热稳定性变强的富勒烯颗粒与PUE之间发生了更好的物理作用。程爱民等^[84]用插层剂(十六烷基三甲基溴化铵)通过插层法对MMT改性得到了有机蒙脱土(OMMT),研究PUE/OMMT复合材料的性能,研究结果表明,随着OMMT含量的增加,PUE/OMMT复合材料的拉伸强度、撕裂强度和断裂伸长率都增加,第二阶段的降解温度提高了20℃左右。MMT中的硅-氧具有四面体结构,相邻的四面体沿着顶角连成的一维或二维方向无限延展,分为层状、链状的硅酸盐产物,所以可利用插层聚合法制备出PUE复合材料,使得力学性能和耐热性增强。

随着技术不断地进步,纳米复合材料因其纳米尺寸效应、表面效应、纳米粒子与基体界面间较强的相互作用,与未添加填料的PUE相比具有更好的力学性能、热稳定性等,逐渐引起研究人员的关注。

Chen等^[85]将SiO₂、二氧化钛、三氧化二铝作为增强剂与γ-氨基丙基三乙氧基硅烷作为表面改性剂与PUE进行物理共混,制备出三种类型的改性PUE纳米复合材料,通过力学

性能测试、扫描电子显微镜(SEM)测试、热重(TG)测试、DSC仪测试对制备出来的复合材料进行了研究。研究表明与未填充的PUE相比,填充SiO₂、二氧化钛、三氧化二铝质量分数分别为6%,4%,8%,这些纳米复合材料表现出最佳的拉伸性能,添加三氧化二铝的PUE复合材料具有20.9 MPa的拉伸强度和1759%的最大断裂伸长率,并且改性后的纳米填料在PUE中具有良好的分散能力,使得填充剂为三氧化二铝的PUE纳米复合材料的热分解温度高达278℃。因为纳米填料具有优异的分散性,使纳米颗粒与PUE中的基体相容性增加,纳米填料会均匀地分散在PUE中,耐热性进一步增强。

乔红斌等^[86]将环氧树脂改性后的木质纤维填充到PUE中,制备出生物基复合材料,采用万能试验机、SEM和TG分析仪分别对复合材料的拉伸性能、断面形貌和热稳定性进行测试分析。结果表明:与未改性的填充木质纤维复合材料相比,经过水性环氧和E-51环氧树脂改性的木质纤维分别填充质量分数4%和2%时,复合材料的拉伸强度由18.3 MPa提高至22.4 MPa和23.7 MPa,断裂伸长率由898%提高至1124%和2269%,与未填充纤维的相比,分别提高了37.8%和6倍以上。当失重5%时,与未填充的相比较,热分解温度由269℃升高至279℃,表明木质纤维填充PUE,可以增强PUE拉伸强度、断裂伸长率和耐热性,而经过环氧树脂改性后的木质纤维作为填充剂,制备出来的新型PUE性能更加优良。由于环氧树脂改性木质纤维过程中可以附着在纤维表面,利于连接单个纤维,当PUE复合材料被拉伸时,能够阻止PUE复合材料内部脱黏,缩小孔隙率,利于提高PUE复合材料的完整性,增强纤维-基体界面的相容性,进而使拉伸性能、断裂伸长率和耐热性显著增加。

无机填料改性PUE不仅可以降低成本,而且可对不同材料的优缺点进行互补结合,制备出综合性能更强的新型PUE材料,因为无机填料不容易均匀地分散在PUE中,所以对无机填料表面进行处理,使其能够均匀地分散在PUE复合材料中,是合成的关键点。针对不同PUE的成型方法以及相关应用,选择合适的分散粒径的无机填料,无机填料的种类、加工工艺都是至关重要的,如何进一步开发无机填料以及表面处理,是物理改性PUE的研发重点。

2.2 化学改性

贺雅悦等^[87]以均苯四羧基二酐(PMDA)改性MDI,得到含酰亚胺环的二异氰酸酯,与未改性的MDI以一定比例进行混合,再与聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇和BDO经过两步法反应,制备出了主链含有酰亚胺环的PUE,并与未改性的PUE进行比较,采用FTIR仪、DSC仪、TG分析仪、拉力试验机进行表征与分析PUE的结构、热性能和力学性能。结果表明:PMDA成功改性MDI,改性后PUE的耐热性相比于未改性的有所改善,热失重分解速率明显降低,体系中的微观结构没有明显改变,硬度和拉伸强度均增加,但是断裂伸长率下降。这是因为聚酰亚胺(PI)中含有刚性芳基酰亚胺环,

所以具有极高的热稳定性和力学性能,但是分子链的柔性会降低,故拉伸强度和硬度均增加,断裂伸长率下降。

谭井华^[8]采用机械混炼原位法,在不使用扩链剂和交联剂情况下,在合成PUE过程填入纳米SiO₂,利用纳米SiO₂表面的羟基与聚氨酯预聚体链端的异氰酸酯基发生化学反应生成—NHCOO—,制备出纳米SiO₂改性PUE复合材料。与纯PUE相比较,改性后的PUE复合材料的氢键含量增加、结晶度高、相分离程度增加、力学性能增强、动态性能和热稳定性更加优异。其主要原因是纳米SiO₂表面含有大量的不同键合程度的羟基,可与异氰酸酯基发生更完全的化学反应,使得纳米SiO₂能更好地参与到PUE合成过程中,因此改性后的PUE的性能会更加优良。

王国圣^[9]利用实验室自制废弃的聚对苯二甲酸乙二醇酯中的降解产物(GOPL)作为合成PUE的原料,通过预聚体法成功制备出PUE,与未添加GOPL的PUE相比,热稳定性最高可达289℃,应变伸长率在原有的基础上提高943%,这是由于GOPL中含有苯环结构,增加其耐热性。

Jiang等^[90]将芳香族二硫化物引入到合成PUE系统中,并使用少量的羟基化聚二甲硅氧烷(OH-PDMS)用作悬挂链制备PUE,发现PUE的耐热性明显增强,是由于引进了耐热性很强的聚硅氧烷基团,热分解温度增高,耐热性增强。

钱建中等^[91]将聚合物多元醇、羟基封端线性聚硅氧烷、二异氰酸酯、CE、增塑剂和无卤阻燃剂进行组合;制备过程引入羟基封端线性聚硅氧烷和无卤阻燃剂,将—Si—O—键成功引入到PUE的分子链中,由于新引入的SS中的聚硅氧烷的极性相对较小、易于旋转、柔顺性好、表面张力低、生物相容性好,使得共聚物具有柔软性和弹性,与HS有机结合,让有机硅改性PUE具有优异的耐热性。

杨凯等^[92]利用实验室自制的双羟基封端的聚醚改性硅油(PPO-PDMS-PPO)和聚醚二元醇-1000为SS,采用MDI和BDO经过两步本体聚合法合成了含硅链嵌段的聚氨酯,FTIR, TG分析及SEM等测试结果表明:初始热分解温度从282℃提升到313℃,其主要原因是—Si—O—Si交替构成的稳定骨架,有机基团与硅原子相连形成侧基,正是因为有机硅这种特殊的结构和组成,使得耐热性增强。

张成彬等^[93]采用预聚体法合成了以HMDI、聚醚多元醇为主要原料,BDO为扩链剂,环氧树脂E-51为改性剂的PUE,通过万能材料试验机、FTIR仪、动态力学分析仪等表征手段,对HMDI型PUE力学性能、阻尼性能、热稳定性能等进行研究,结果表明随着环氧树脂(EP)的加入,PUE耐热性增强。加入的环氧基团发生了开环反应,能有效地改善PUE和EP分子之间的相容性及相互贯穿,使得PUE分子量增加,空间网络结构增加,微相分离程度增大,有利于提高PUE的热分解温度。

徐金鹏等^[94]采用KH-550对纳米SiO₂进行表面接枝改性,得到了改性纳米SiO₂,采用了原位聚合物法合成了纳米PUE/SiO₂复合材料,结果表明,改性纳米SiO₂的加入,提高了

PUE的力学性能(拉伸强度为41.38 MPa,较未改性的PUE提高了约65%,最大撕裂强度为121.25 kN/m,较未改性的PUE提高了约62%,效果显著),高温条件下添加了改性纳米SiO₂复合材料的分解速度比PUE要慢,纳米SiO₂改善了PUE的阻尼性能,拓宽了阻尼温域。其主要原因是改性纳米SiO₂表面存在大量的活性基团,能够与PUE形成更多的交联结构,改性后的纳米SiO₂比未改性的纳米SiO₂易于均匀地分散在复合材料中,耐热性也会显著增加。

由于硅氧键热稳定性好,硅氧烷作为合成PUE的SS具有较高的柔顺性,有利于PUE的微相分离,使得PUE的耐热性进一步增强,且制备出新型的PUE具有较高的抗氧化性,所以在化学改性中采用有机硅改性PUE以提高PUE的耐热性会是未来研究中的重点之一。

3 结语

制备PUE原料的异氰酸酯、低聚物多元醇、扩链剂、交联剂和针对不同的合成原料所采用不同的聚合条件,以及PUE的物理或者化学改性都与PUE的耐热性息息相关,但是最为重要的结构性因素还是由异氰酸酯制备出的HS决定的。虽然国内外已经有很多提高PUE耐热性的研究,可在特殊领域满足PUE耐热性要求提供一定的理论和技术上的指导,使研究人员更好地了解PUE使用范围、受热变形的机理等,但如何实现突破,扩大PUE的种类和应用范围,让PUE更好地满足需求是未来研究的重中之重。

参考文献

- [1] Wei D. Journal of Coatings Technology and Research, 2018, 16(2): 415–428.
- [2] Fang Y. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(11): 14 490–14 500.
- [3] Ma Qixiang, et al. Earth and Environmental Science, 2020, 558(3). DOI:10.1088/1755-1315/558/3/032039.
- [4] Li X R, et al. Construction and Building Materials, 2021, 304:1–25.
- [5] Deshmukh K A, et al. Materials Today Proceedings, 2020, 28: 642–650.
- [6] Kemna A., et al. Polymers, 2020, 12(8). DOI: 10.3390/polym12081752.
- [7] Xie A, et al. Rare Metals, 2021, 40(12):3 685–3 693.
- [8] 秦颖,等. 中国建材科技, 2023, 32(2):110–112, 107.
- [9] Qin Ying, et al. China Building Materials Science and Technology, 2023, 32(2):110–112, 107.
- [9] Lei W, et al. Thermochimica Acta, 2017, 653:116–125.
- [10] Yang Chunhao, et al. Polymers, 2021, 13:1 768–1 788.
- [11] Cai M, et al. Polymers, 2019, 11(1):185–195.
- [12] Yuen A, et al. Polymer Chemistry, 2016, 7(11):2 105–2 111.
- [13] Ng H N, et al. Polymer, 1973, 14(6):255–261.
- [14] Jeffrey T K, et al. Macromolecules, 1986, 19(3). DOI: 10.1021/ma00157a039.
- [15] Cristina P. Applied Science Publishers, 2011. DOI:10.1007/978-3-7091-0514-6.
- [16] Zheng J, et al. Polymer, 2006, 47(22):86–94.

- [17] Yao Xiao, et al. *Polymer Testing*, 2017, 60:160-165.
- [18] 鲍毅楠. 废旧PET降解制备聚氨酯弹性体材料及改性研究[D]. 北京:北京石油化工大学, 2022.
- Bao Yinan. Research on the preparation of polyurethane elastomer materials by waste PET degradation and modification[D]. Beijing: Beijing University of Petroleum and Chemical Technology, 2022.
- [19] 曲永静. 耐温聚氨酯弹性体的合成与性能研究[D]. 青岛:青岛科技大学, 2014.
- Qu Yongjing. Study on synthesis and properties of temperature-resistant polyurethane elastomer[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2014.
- [20] Krol P. *Progress in Materials Science*, 2007, 52(6):915-1 015.
- [21] 赵雨花, 等. 合成橡胶工业, 2008, 31(3):187-190.
- Zhao Yuhua, et al. *Synthetic Rubber Industry*, 2008, 31(3):187-190.
- [22] Mehdi pour A S, et al. *Journal of Macromolecular Science: Part D-Reviews in Polymer Processing*, 2014, 53(15):1 553-1 560.
- [23] 张长生, 等. 合成材料老化与应用, 2005, 34(2):28-32.
- Zhang Changsheng, et al. *Aging and Application of Synthetic Materials*, 2005, 34(2):28-32.
- [24] 张毅, 等. 现代纺织技术, 2017, 25(3):65-71.
- Zhang Yi, et al. *Modern Textile Technology*, 2017, 25(3):65-71.
- [25] 朱志军. 纸和造纸, 2011, 30(1):10-11.
- Zhu Zhijun. *Paper and Papermaking*, 2011, 30(1):10-11.
- [26] Gorbunov F K, et al. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 25:517-520.
- [27] Mishra J K, et al. *Journal of Materials Science Letters*, 2001, 20(20):1 877-1 879.
- [28] Hejna A, et al. *Industrial Crops and Products*, 2017, 95:113-125.
- [29] 陈由亮. 聚氨酯弹性体耐热性能的研究[D]. 青岛:青岛科技大学, 2009.
- Chen Youliang. Study on heat resistance of polyurethane elastomer [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2009.
- [30] 耿燕斐. 耐低温热塑性聚氨酯弹性体的合成及其性能研究[D]. 郑州:郑州大学, 2021.
- Geng Yanfei. Study on synthesis and properties of low-temperature resistant thermoplastic polyurethane elastomer[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2021.
- [31] 张宝峰. 热塑性聚氨酯弹性体耐热性能研究[D]. 陕西:陕西科技大学, 2012.
- Zhang Baofeng. Study on heat resistance of thermoplastic polyurethane elastomer[D]. Shaanxi: Shaanxi University of Science and Technology, 2012.
- [32] 陈由亮, 等. NDI和TODI在聚氨酯弹性体中的耐热性研究[C]//中国聚氨酯工业协会弹性体专业委员会2011年年会论文集. 北京:《聚氨酯及其弹性体》编辑部, 2011:276-281.
- Chen Youliang, et al. Research on heat resistance of NDI and TODI in polyurethane elastomers[C]//Proceedings of the 2011 Annual Meeting of the Elastomer Professional Committee of China Polyurethane Industry Association. Beijing: Editorial Department of Polyurethane Vinegar and Its Elastomers, 2011:276-281.
- [33] 亢茂青. 合成橡胶工业, 2008, 31(3):187-190.
- Kang Maoqing. *Synthetic Rubber Industry*, 2008, 31(3):187-190.
- [34] 刘兆阳, 等. 化学推进剂与高分子材料, 2020, 18(3):36-39.
- Liu Zhaoyang, et al. *Chemical Propellants and Polymer Materials*, 2020, 18(3):36-39.
- [35] Hu Shikai, et al. *Polymer*, 2020, 20:122 764-122 794.
- [36] Hu Shikai, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59:10 476-10 482.
- [37] Liu J, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84(1):2 206-2 215.
- [38] Qin Xuan, et al. *Nano Energy*, 2018, 48:180-188.
- [39] 吴仁东, 等. 广东化工, 2017, 44(7):21-22.
- Wu Rendong, et al. *Guangdong Chemical Industry*, 2017, 44(7):21-22.
- [40] Korodi T, et al. *Polymer*, 1984, 25(8):1 211-1 213.
- [41] Korodi T, et al. *Polymer*, 1983, 24(10):1 321-1 326.
- [42] Chattopadhyay D K, et al. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(10):1 068-1 133.
- [43] 吴国文, 等. 合成橡胶工业, 2021, 44(6):503-507.
- Wu Guowen, et al. *Synthetic Rubber Industry*, 2021, 44(6):503-507.
- [44] 万绍丽, 等. 合成纤维, 2016, 45(9):26-30.
- Wan Shaoli, et al. *Synthetic Fiber*, 2016, 45(9):26-30.
- [45] Xu C A, et al. *Macromolecular Research*, 2020, 28(11):1 032-1 039.
- [46] 李延延. 聚氨酯弹性体的合成及其温度敏感性[D]. 青岛:青岛科技大学, 2021.
- Li Yanyan. Synthesis of polyurethane elastomers and their temperature sensitivity[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2021.
- [47] Fei Peng, et al. *Polymer*, 2022, 239. DOI: 10.1016/j.polymer.2021.124429.
- [48] Zhou Yanqiu, et al. *Polymers*, 2023, 15(2). DOI: 10.3390/polym15020288.
- [49] 李艳芳, 等. 塑料, 2022, 51(6):140-145.
- Li Yanfang, et al. *Plastics*, 2022, 51(6):140-145.
- [50] Prisacariu C, et al. *High-Performance Polymers*, 2011, 28(4):308-313.
- [51] 叶留留, 等. 中国皮革, 2018, 47(11):15-23.
- Ye Liuliu, et al. *China Leather*, 2018, 47(11):15-23.
- [52] 李海柱, 等. 工程塑料应用, 2019, 47(7):49-53, 82.
- Li Haizhu, et al. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(7):49-53, 82.
- [53] 李春涛, 等. 聚氨酯工业, 2018, 33(5):47-49.
- Li Chuntao, et al. *Polyurethane Industry*, 2018, 33(5):47-49.
- [54] 汤显, 等. 化工新型材料, 2023, 51(5):113-117, 122.
- Tang Xian, et al. *New Chemical Materials*, 2023, 51(5):113-117, 122.
- [55] 徐军, 等. 化学推进剂与高分子材料, 2021, 19(2):65-67.

- Xu Jun, et al. Chemical Propellants and Polymer Materials, 2021, 19(2):65-67.
- [56] 周鑫,等. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(6):15-21.
Zhou Xin, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2022, 38(6):15-21.
- [57] Hsia H C, et al. Macromolecular Materials & Engineering, 1994, 220(1):133-149.
- [58] 菅国栋,等. 热固性树脂, 2022, 37(5):22-26, 33.
Kan Guodong, et al. Thermosetting Resin, 2022, 37(5):22-26, 33.
- [59] 党海春,等. 化工进展, 2021, 40(6):3 380-3 388.
Dang Haichun, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(6):3 380-3 388.
- [60] 史中行. 交联结构对聚氨酯弹性体性能的影响[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2022.
Shi Zhongxing. Effect of cross-linked structure on properties of polyurethane elastomer[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2022.
- [61] 许召赞,等. 材料导报, 2020, 34(8):16 172-16 176.
Xu Zhaozan, et al. Materials Reports, 2020, 34(8):16 172-16 176.
- [62] 陈海良,等. 山东化工, 2019, 23(48):127-128, 131.
Chen Hailiang, et al. Shandong Chemical Industry, 2019, 23(48): 127-128, 131.
- [63] Nayak S, et al. Polymer Bulletin, 2017, 74(2):369-392.
- [64] Nayak S, et al. Rsc Advances, 2013, 3(8). DOI: 10.1039/c2ra22929c.
- [65] Chen J J, et al. Journal of Polymer Research, 2009, 16(4):375-380.
- [66] Król P, et al. Journal of Applied Polymer Science. 2007, 104(3): 1 464-1 474.
- [67] Chen Y C, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 95(5): 1 032-1 039.
- [68] Chen Y C, et al. Polymer, 2006, 47(5):1 640-1 648.
- [69] Gunatillake P A et al. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76(14):2 026-2 040.
- [70] 陈胜,等. 化学推进剂与高分子材料, 2018, 16(3):76-78.
Chen Sheng, et al. Chemical Propellants & Polymer Materials, 2018, 16(3):76-78.
- [71] Sadeghi M, et al. J Member Sci, 2011, 376(1-2):188-195.
- [72] Huang K, et al. Tetrahedron Lett, 2015, 56(4):577-580.
- [73] Hao N, et al. Plast Rubber Compos, 2017, 46(8):346-354.
- [74] Chung Y C, et al. Journal of Materials Science, 2008, 43(18): 6 366-6 373.
- [75] 陈宇飞,等. 复合材料学报, 2019, 36(11):2 595-2 602.
Chen Yufei, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(11): 2 595-2 602.
- [76] 王瑞,等. 塑料科技, 2015, 43(12):101-105.
Wang Rui, et al. Plastics Science and Technology, 2015, 43(12): 101-105.
- [77] 秦秀敏,等. 上海交通大学学报, 2006, 40(7):1 253-1 256.
Qin Xiumin, et al. Journal of Shanghai Jiao Tong University, 2006, 40(7):1 253-1 256.
- [78] 甄建军,等. 聚氨酯工业, 2012, 27(5):31-34.
Zhen Jianjun, et al. Polyurethane Industry, 2012, 27(5):31-34.
- [79] 陈尔凡,等. 弹性体, 1995(2):9-12.
Chen Erfan, et al. Elastomer, 1995(2):9-12.
- [80] 赵雨花,等. 聚氨酯工业, 2022, 37(6):10-13.
Zhao Yuhua, et al. Polyurethane Industry, 2022, 37(6):10-13.
- [81] 刘守军,等. 太原理工大学学报, 2012, 35(4):177-179.
Liu Shoujun, et al. Journal of Taiyuan University of Technology, 2012, 35(4):177-179.
- [82] 雷雁洲,等. 聚氨酯弹性体/碳纳米管复合材料的制备及性能研究[C]/2016年全国高分子材料科学与工程研讨会论文摘要集. 北京: 中国化学会, 2016:422.
Lei Yanzhou, et al. Preparation and properties of polyurethane elastomer/carbon nanotube composites[C]// Abstract Collection of Papers of 2016 National Symposium on Polymer Materials Science and Engineering. Beijing: Chinese Chemical Society, 2016:422.
- [83] Kanbur Y, et al. Journal of Elastomers & Plastics, 2019, 51(3): 262-279.
- [84] 程爱民,等. 高分子学报, 2003(4):591-594.
Cheng Aimin, et al. Acta Polymer Sinica, 2003(4):591-594.
- [85] Chen Wenyong, et al. Iranian Polymer Journal, 2023, 32(6): 715-727.
- [86] 乔红斌,等. 材料科学与工艺, 2022, 30(4):33-41.
Qiao Hongbin, et al. Materials Science and Technology, 2022, 30 (4):33-41.
- [87] 贺雅悦,等. 山西化工, 2016(6):23-25.
He Yayue, et al. Shanxi Chemical Industry, 2016(6):23-25.
- [88] 谭井华. 聚氨酯/白炭黑有机-无机杂化材料及其对橡胶的互穿网络改性研究[D]. 上海: 华南理工大学, 2012.
Tan Jinghua. Study on polyurethane/silica organic-inorganic hybrid materials and their interpenetrating network modification of rubber[D]. Shanghai: South China University of Technology, 2012.
- [89] Bae Y M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134. DOI:10.1002/app.44973.
- [90] Jiang Xiaolin, et al. Polym Adv Technol, 2021, 32:2 185-2 196.
- [91] 钱建中,等. 中国, 114891184[P]. 2022-08-12.
Qian Jianzhong, et al. China, 114891184[P]. 2022-08-12.
- [92] 杨凯,等. 热固性树脂, 2022, 37(6):33-38.
Yang Kai, et al. Thermosetting Resin, 2022, 37(6):33-38.
- [93] 张成彬,等. 化工新型材料, 2017, 45(4):65-67.
Zhang Chengbin, et al. New Chemical Materials, 2017, 45(4): 65-67.
- [94] 徐金鹏,等. 弹性体, 2017, 27(1):10-13.
Xu Jinpeng, et al. Elastomer, 2017, 27(1):10-13.