

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.10.001

PCL-HTPB-PCL 基聚氨酯弹性体的性能

李润泽, 宋文生, 韩旭铖, 刘继纯

(河南科技大学化学化工学院, 河南洛阳 471023)

摘要: 聚氨酯弹性体(PUE)因其性能卓越,已在诸多领域得到广泛应用。然而,随PUE应用领域的不断拓宽,对PUE性能的要求也越来越高。在一些特殊领域,通用PUE已不能满足特殊的性能要求。为此,除调整PUE配方体系原料品种和配比外,调控链段结构也是一种有效途径。以端羟基聚丁二烯(HTPB)为大分子起始剂,由 ϵ -己内酯(ϵ -CL)开环聚合,合成新型嵌段二元醇(PCL-HTPB-PCL,简称CHC)。由CHC与甲苯二异氰酸酯反应制得—NCO封端预聚体,—NCO封端预聚体经1,4-环己基二甲醇(CHDM)扩链后制得软链段中同时兼有聚己内酯二醇(PCL)与HTPB结构的PUE。力学性能测试及相关仪器分析表明,CHC分子量及含量对PUE力学性能的影响很大,对微观结构、断面形貌和热性能有一定影响。具体表现为:当CHC分子量一定时,随CHC含量的增加,PUE试样的硬度、比拉伸强度降低,断裂伸长率增加;当CHC含量、预聚体扩链系数相同时,CHC的分子量增加,PUE试样的硬度降低,但PUE试样的比拉伸强度和断裂伸长率增加、微相分离程度增大、PUE大分子链软段中PCL聚酯链段的玻璃化转变温度和硬段熔融温度升高。

关键词: ϵ -己内酯;端羟基聚丁二烯;嵌段二元醇;聚氨酯弹性体;力学性能

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)10-0001-06

Properties of PCL-HTPB-PCL-based polyurethane elastomers

LI Runze, SONG Wensheng, HAN Xucheng, LIU Jichun

(Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: Polyurethane elastomer (PUE) has been widely used in many fields because of its excellent performance. However, with the constant extension of its application fields, the requirements for PUE performance have been becoming higher and higher. In some special fields, general PUE has been unable to meet the special performance requirements. Therefore, in addition to adjusting the variety and ratio of raw materials in the PUE formulation system, regulating the chain segment structure is also an effective way. New sandwich copolymer diols (PCL-HTPB-PCL, for short is CHC) were synthesized by ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone (ϵ -CL) using hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB) as macromolecular initiator. The —NCO terminated prepolymer was prepared by the reaction of CHC with toluene diisocyanate, and the prepolymer was extended by 1,4-cyclohexyldimethanol (CHDM) to obtain PUE with both polycaprolactone diol (PCL) and HTPB structures in its soft chain segment. The mechanical test and related instrument analysis show that the molecular weight and content of CHC have a great effect on the mechanical properties of PUE, have certain influence on microstructure, cross section morphology and thermal properties. Specifically, when the molecular weight of CHC was constant, with the increase of CHC content in the preparation of PUE, the hardness and specific tensile strength of PUE samples decrease, and its elongation at break increases. When the CHC content and the chain extension coefficient of the prepolymer are the same, the higher molecular weight of CHC can make the decrease of PUE's hardness, can make the increase of PUE's specific tensile strength, elongation at break and microphase separation degree, and the glass transition temperature of PCL polyester chain in soft segment of PUE macromolecular and the melting temperature of hard segment of PUE macromolecular increase.

Keywords: ϵ -caprolactone; hydroxy-terminated polybutadiene; sandwich copolymer diol; polyurethane elastomer; mechanical property

基金项目: 国家自然科学基金河南省联合基金项目(U1704144)

通信作者: 宋文生, 副教授, 主要从事高分子材料合成与应用研究

收稿日期: 2024-08-03

引用格式: 李润泽, 宋文生, 韩旭铖, 等. PCL-HTPB-PCL 基聚氨酯弹性体的性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(10): 1-6.

LI Runze, SONG Wensheng, HAN Xucheng, et al. Properties of PCL-HTPB-PCL-based polyurethane elastomers[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(10): 1-6.

聚氨酯弹性体(PUE)因其性能可调控范围宽,已被广泛应用于国防、民用等诸多领域^[1-3]。然而,随着PUE应用领域的不断拓宽,对其性能的要求也越来越高,在某些情况下通用PUE(单一软段或硬段结构PUE)已不能满足一些领域对特殊性能的要求。若PUE大分子链中同时存在两种或两种以上软段(或硬段)结构,则可拓宽PUE的特殊性能^[4-6]。

目前,含两种或两种以上软段结构PUE的制备多采用混合多元醇法,如武浩浩等^[7]将聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)、聚己内酯二醇(PCL)混合后与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)反应生成—NCO封端预聚体,再由1,4-丁二醇(BDO)扩链,制得软段中同时存在PTMG和PCL结构的PUE。结果发现,当PTMG与PCL的质量比为2:3时,PUE试样的拉伸强度达19.06 MPa、断裂伸长率达1 647%,远大于纯粹由PTMG(或PCL)所制PUE试样的拉伸性能。然而,此种方法会因制备过程中多元醇组分间相容性差异以及彼此的一OH基活性差异,无法达到设想的反应效果,致使所制PUE试样各处性能存在差异,甚至会存在明显的应力集中现象,严重影响PUE试样的应用特性,缩短其使用寿命^[8-9]。Ma等^[10]以聚乙二醇(PEG)为大分子起始剂,由 ϵ -己内酯(ϵ -CL)开环聚合,制得两亲性三嵌段二元醇(PCL-PEG-PCL),由PCL-PEG-PCL与4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)反应制备—NCO封端预聚体,该预聚体由BDO扩链后制得PUE。研究发现,相比于PEG制得的PUE而言,PCL-PEG-PCL所制PUE试样的拉伸强度提高7.5倍,达70 MPa;断裂伸长率提升1.2倍,达600%。结果表明,PCL-PEG-PCL二元醇可显著提高PUE的力学性能,即嵌段多元醇法为提高PUE力学性能的一种有效方法,然而并未有学者系统研究此嵌段二元醇分子量及含量对PUE性能的影响。

基于以上背景,笔者以端羟基聚丁二烯(HTPB)为大分子起始剂,由 ϵ -CL开环聚合,合成两侧为PCL结构、中间为HTPB结构且官能度为2的新型嵌段二元醇(PCL-HTPB-PCL,简称CHC)。由CHC与甲苯二异氰酸酯(TDI-100)反应合成—NCO封端预聚体,再由1,4-环己基二甲醇(CHDM)扩链预聚体,制得软段中同时含有PCL与HTPB结构PUE试样,通过力学性能测试和相关仪器表征,考察CHC含量和分子量对PUE力学性能、微观结构、热性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

HTPB:羟值为43.2 mgKOH/g,官能度为2.6,工业级,山东淄博齐龙化工有限公司;

ϵ -己内酯(ϵ -CL):化学纯,上海麦克林生化科技有限公司;

甲苯二异氰酸酯(TDI-100):分析纯,成都艾科达化学试剂有限公司;

CHDM:化学纯,上海麦克林生化科技有限公司;

二月桂酸二丁基锡(DBTDL):分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

钛酸四丁酯(TBT):化学纯,天津市光复精细化工研究所。

1.2 主要仪器与设备

拉力试验机:WDW-S2,济南法恩试验仪器有限公司;

硬度计:XHS-D,营口材料试验机有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:FTIRTracer-100,日本岛津公司;

X射线衍射(XRD)仪:Bruker D8 advance,德国布鲁克AXS公司;

扫描电子显微镜(SEM):FlexSEM1000,北京日立高新技术公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC200F3,德国驰耐公司。

1.3 嵌段多元醇CHC的合成

在三口烧瓶中依次加入计脱水HTPB和 ϵ -CL,滴加微量TBT,在三口瓶上装配机械搅拌、控温、氮气接管和冷凝回流装置,由油浴加热三口瓶,在氮气氛围下,反应体系由室温快速升温至(140±10) °C,在此温度下反应至设定时间,然后降温至120 °C,真空脱去未反应单体 ϵ -CL,然后进行降温,制得CHC。改变HTPB与 ϵ -CL配比,依次制得分子量为4 500的CHC-I、分子量为6 700的CHC-II。CHC制备原理如图1所示。

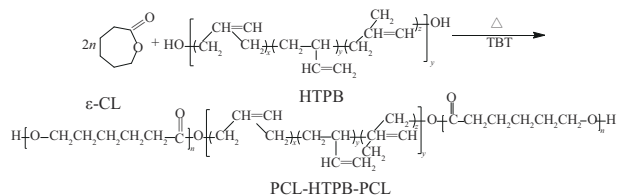


图1 CHC的制备原理

Fig. 1 Preparation principle of CHC

1.4 样品制备

1.4.1 预聚体的制备

将CHC (CHC-I 或 CHC-II), TDI 依次加入三口烧瓶,置于带有控温加热、机械搅拌装置中,在 $(85\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 、氮气气氛下反应,当反应体系中—NCO的含量接近理论值时,结束反应,制得—NCO封端预聚体。调节CHC与TDI配比,分别制得CHC-I含量由低到高的预聚体G1~G5和CHC-II含量由低到高的预聚体H1~H5,其配方组成见表1。

表1 预聚体的配方组成

Tab. 1 Formula composition of prepolymer

Sample	CHC-I	CHC-II	TDI
G1	50		27.7
G2	50		23.2
G3	50		19.1
G4	60		18.6
G5	60		14.7
H1		50	26.7
H2		50	22.2
H3		50	18.3
H4		60	17.6
H5		60	13.8

1.4.2 PUE 的制备

在塑料杯中称取—NCO封端预聚体和CHDM,滴加微量DBTDL,充分搅匀后,浇注于聚四氟乙烯模具中,闭模后将模具置于 100°C 烘箱中熟化3 h后脱模,制得PUE试样,将PUE试样再置于室温下放置7 d后测其性能。由预聚体G1~G5所制PUE试样为PUE-A1~PUE-A5;由预聚体H1~H5所制PUE试样为PUE-B1~PUE-B5;配方组成见表2。

表2 PUE 的配方组成

Tab. 2 PUE formula composition

Samples	Prepolymer/g	CHDM/g	CHC-I/%	CHC-II/%
PUE-A1	77.7	20.3	51.0	
PUE-A2	73.2	16.7	55.6	
PUE-A3	69.1	13.5	60.5	
PUE-A4	78.6	12.8	65.6	
PUE-A5	74.7	9.8	71.0	
PUE-B1	76.7	20.0		51.7
PUE-B2	72.2	16.5		56.4
PUE-B3	68.3	13.4		61.2
PUE-B4	77.6	12.7		66.5
PUE-B5	73.8	9.6		71.9

1.5 分析与表征

(1)力学性能测试:根据GB/T 528-2009测定PUE试样的拉伸强度、断裂伸长率,由拉伸强度与密度之比,计算求得比拉伸强度;根据GB/T 531.1-

2008测定试样硬度。

(2) FTIR 测试:采用衰减全反射(ATR)技术表征CHC与PUE试样的结构特征,测试范围为 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,扫描次数为32次,分辨率为 4 cm^{-1} 。

(3) XRD 表征:表征PUE试样结晶特性。测试条件:铜靶,测试范围为 $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$,扫描速度为 $10^{\circ}/\text{min}$ 。

(4) SEM 表征:表征PUE试样的断面微观形貌。

(5) DSC 分析:表征试样随温度的变化特性。测试条件:温度范围为 $-80^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,氮气气氛,氮气流速为 $50\text{ mL}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

2.1.1 CHC 的 FTIR 分析

图2为合成嵌段二元醇CHC及其合成原料HTPB, ϵ -CL的FTIR谱图。由图2可见, $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 与 $2\,913\text{ cm}^{-1}$ 处为亚甲基($-\text{CH}_2-$)的对称与非对称伸缩振动吸收峰; $1\,723\text{ cm}^{-1}$ 处为 ϵ -CL中羰基($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动吸收峰; $1\,246\text{ cm}^{-1}$ 处为 ϵ -CL中酯基($-\text{COO}-$)中醚键($-\text{O}-$)的伸缩振动吸收峰; 726 cm^{-1} 处为 ϵ -CL中与酯基相连5个 $-\text{CH}_2-$ 的平面摇摆振动吸收峰; $3\,708\text{ cm}^{-1}$ 处弱峰为HTPB中羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动吸收峰; $1\,641\text{ cm}^{-1}$ 处为HTPB中与碳碳双键($\text{C}=\text{C}$)的伸缩振动吸收峰; 964 cm^{-1} 与 910 cm^{-1} 处分别为HTPB中反式1,4-丁二烯结构与1,2-乙烯基双键中 $\text{C}-\text{H}$ 的非平面振动吸收峰^[12]。上述出现在 ϵ -CL和HTPB二者FTIR谱图中的特征峰均在CHC-I, CHC-II的FTIR谱图中相应位置重现,且CHC-I, CHC-II的FTIR谱图中 $3\,708\text{ cm}^{-1}$ 处—OH的伸缩振动吸收峰更加明显,CHC-I, CHC-II的FTIR谱图中 $2\,273\text{ cm}^{-1}$ 处弱峰为部分端O—H

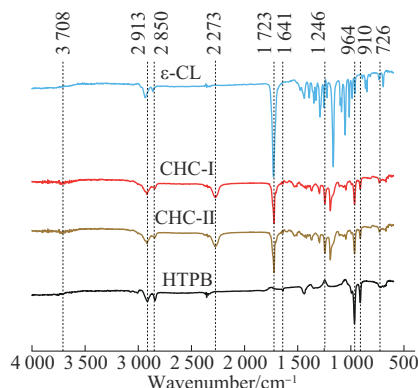


图2 CHC 与其原料的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of CHC and its raw materials

缔合伸缩振动峰。分析结果表明合成的嵌段二元醇CPC-I, CPC-II均为目标产物。

2.1.2 PUE试样的FTIR

由CPC-I (或CPC-II)所制PUE试样的FTIR谱图如图3所示。由图3可见, $3\ 323, 1\ 530\text{ cm}^{-1}$ 处为氨基甲酸酯基($-\text{NHCOO}-$)中 $-\text{NH}-$ 的伸缩与弯曲振动吸收峰, $3\ 708\text{ cm}^{-1}$ 处未出现 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰,表明PUE中不存在游离的 $-\text{OH}$ 基团; $1\ 246\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\varepsilon\text{-CL}$ 聚合链段酯基中 $-\text{O}-$ 的伸缩振动吸收峰; 910 cm^{-1} 处为HTPB的1,2-乙烯基双键中 $\text{C}-\text{H}$ 的非平面振动吸收峰; $1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 处为CHDM中1,4环己基的特征吸收峰; $2\ 270\text{ cm}^{-1}$ 处未出现 $-\text{NCO}$ 的特征吸收峰,表明 $-\text{NCO}$ 已反应完全;此外,随CHC含量的增加, $1\ 728\text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{NHCOO}-$ 基团中羰基($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动吸收峰强度减弱,这与PUE中 $-\text{NHCOO}-$ 基团含量随CHC含量的增加、扩链所需CHDM含量的减少而减少有关。上述分析表明,所制PUE结构中体现了CHC, TDI, CHDM相应组成。

2.2 CHC含量与分子量对PUE力学性能的影响

CHC含量与分子量对PUE试样硬度、比拉伸强

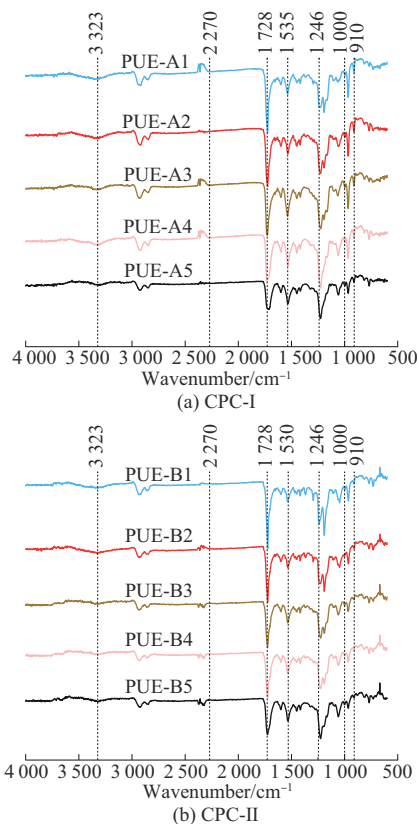


图3 PUE试样的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of PUE samples

度、断裂伸长率的影响如图4所示。由图4可知,当CHC分子量一定时,随CHC-I (或CHC-II)含量的增加, PUE试样的硬度与比拉伸强度均降低,但断裂伸长率增大;当CHC含量、预聚体扩链系数相同时,由高分子量CHC-II所制PUE试样的比拉伸强度、断裂伸长率均高于由低分子量CHC-I所制的PUE-A试样,但硬度恰恰相反。其原因在于:当CHC分子量一定时,随CHC含量的增加, PUE试样中硬段含量减小,必然使其硬度和比拉伸强度增加、断裂伸长率下降^[1];而当CHC含量、预聚体扩链系数相同时,因CHC-II分子量较大,由CHC-II所制PUE分子链中硬段含量相对较低,而硬段含量又与试样硬度直接相关,因此由CHC-II所制PUE试

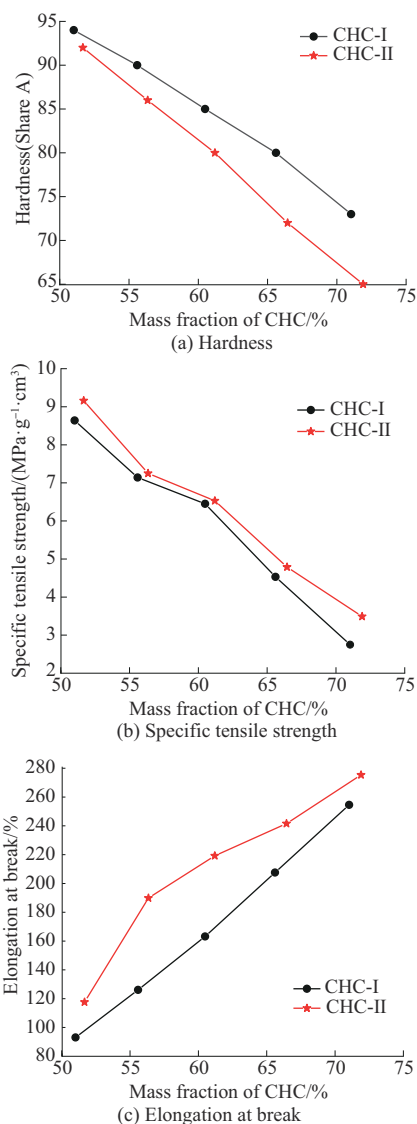


图4 CHC用量及分子量对PUE力学性能的影响

Fig. 4 Effect of CHC content and molecular weight on mechanical properties of PUE

样的硬度较低。但较高分子量CHC-Ⅱ的使用,会提高PUE大分子链中软段分子量,使PUE大分子链序列长度延长,相应增加PUE大分子链的柔性,使其更易折叠进行规整排列;CHC-Ⅱ中PCL聚酯链段的增长,使得PUE大分子链中CHC软段的聚酯链段特性增加,易使软段紧密堆砌,提高其聚集特性;此外,较长的软段难以与硬段微区相互渗透,更利于硬段的聚集,提高PUE的微相分离程度。因此,在CHC含量、预聚体扩链系数相同时,由CHC-Ⅱ所制PUE试样的比拉伸强度、断裂伸长率均较高。

2.3 XRD分析

由于CHC-Ⅰ所制PUE-A1试样和由CHC-Ⅱ所制PUE-B1试样的CHC含量相近,因此,以二者为典型代表进行XRD分析,其XRD分析如图5所示。由图5可以看出,PUE-A1试样在 2θ 为 21° 处出现硬段结晶峰,在 2θ 为 42.7° 处出现软段聚集峰;PUE-B1试样在 2θ 为 20° 处出现硬段结晶峰且峰型更加尖锐,在 2θ 为 42.1° 处出现软段聚集峰;表明两试样均呈现典型的微相分离特征,且PUE-B1试样硬段结晶峰、软段聚集峰出现向小角度偏移现象。原因在于:PUE-B1试样中由于CHC-Ⅱ构成的软段分子量大,CHC-Ⅱ中PCL聚酯链段增长,使得PUE大分子链中CHC软段的聚酯链段特性增加,易使软段紧密堆砌,提高其聚集特性;此外,较长的软段难以与硬段微区相互渗透,更利于硬段的结晶,提高硬段的结晶程度,使其峰形更趋尖锐^[13]。在CHC含量相近、预聚体扩链系数相同时,相较PUE-A1试样而言,PUE-B1试样中硬段结晶峰、软段聚集峰均向小角度偏移,进一步证实了由CHC-Ⅱ所制PUE试样的比拉伸强度、断裂伸长率均较高现象。

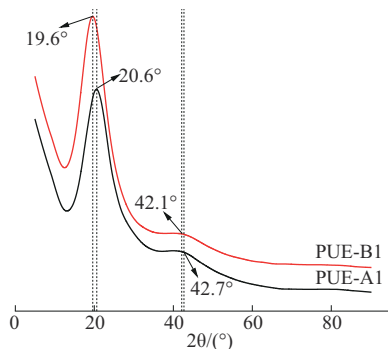


图5 PUE试样XRD谱图

Fig. 5 XRD pattern of PUE samples

2.4 SEM分析

图6为PUE-A1和PUE-B1试样的断面SEM图。

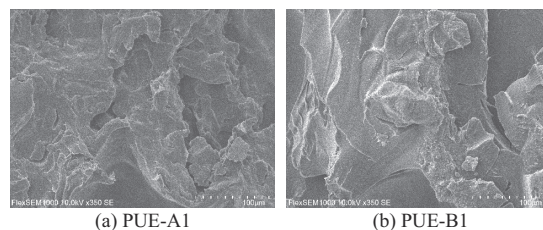


图6 PUE试样断面SEM图

Fig. 6 SEM diagram of PUE sample section

由图6可以看出,两试样的断面均呈凹凸不平状且裂痕清晰,但断面的微观特征存在差异,表现在PUE-B1试样断面中平滑脆断面区域较大。此现象应与PUE试样的微相分离特性有关。当CHC含量相近、预聚体扩链系数相同时,因CHC-Ⅱ分子量较大,会提高由其所制PUE分子链中CHC软段的聚集程度和硬段的结晶程度,相应增进软硬段微相分离,使其拉伸断裂时断面中脆断面区域增大,表现为在一些区域出现脆性断裂^[14]。

2.5 DSC分析

图7为PUE-A1和PUE-B1试样的DSC谱图。

由图7可知,两试样大分子链软段中HTPB聚烯烃链段的玻璃化转变温度(T_g)高于纯HTPB-PUE的 T_g ,但差异并不明显,均为 -70°C 左右^[15-16]。PUE-A1试样大分子链软段中PCL聚酯链段的 T_g 出现在 51.2°C 处,大分子链硬段熔融温度(T_m)出现在 180.6°C 处;而PUE-B1试样的 T_g 出现在 64.2°C 处, T_m 出现在 189.5°C 处。这表明当CHC含量相近、预聚体扩链系数相同时,由高分子量CHC-Ⅱ所制PUE试样的 T_g 和 T_m 会升高。原因在于,PUE-A1制样时所用CHC-Ⅰ分子量较低,其PCL聚酯链段较短;而PUE-B1制样时所用CHC-Ⅱ分子量较高,其PCL聚酯链段较长;结合前文分析,CHC-Ⅱ会提高由其所制PUE-B1分子链中CHC软段的聚集程度和硬段的结晶程度,因此使PUE-B1试样的 T_g 和 T_m 升

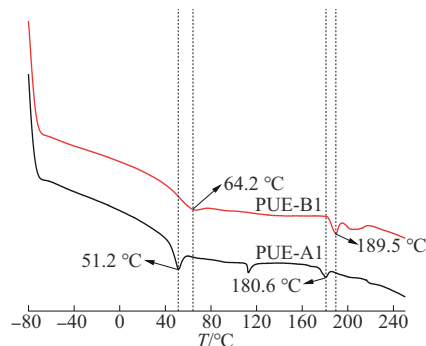


图7 PUE试样DSC谱图

Fig. 7 DSC spectra of PUE samples

高。

3 结论

(1)当CHC分子量一定时,随CHC含量的增加,PUE试样的硬度与比拉伸强度均降低,但断裂伸长率增大;当CHC含量、预聚体扩链系数相同时,由高分子量CHC所制PUE试样的比拉伸强度、断裂伸长率均较高,但硬度则相反。

(2)在CHC含量相近、预聚体扩链系数相同时,由高分子量CHC-Ⅱ所制PUE-B1试样中硬段结晶峰、软段聚集峰均向小角度偏移且硬段结晶峰峰型更尖锐。

(3)PUE试样的断面均呈凹凸不平状且裂痕清晰,但由高分子量CHC-Ⅱ所制PUE-B1试样断面中脆断面区域较大,一些区域出现脆性断裂。

(4)高分子量CHC-Ⅱ会提高由其所制PUE-B1大分子链中CHC软段的聚集程度和硬段的结晶程度,使其大分子链软段中聚酯链段的 T_g 和 T_m 升高。

参考文献

- BAI Y, JING Z, ZHANG B Y, et al. Recyclable wearable sensor based on tough, self-healing, adhesive polyurethane elastomer for human motion monitoring[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5(10): 8 720–8 734.
- MEHRBAKHSH E, REZAEI M, SOFLA R L M. Physical and thermo-mechanical properties of PCL/PEG based shape memory polyurethane for orthodontic ligature application[J]. International Journal of Polymeric Materials, 2024, 73(4): 239–249.
- WANG Y Q, WANG S K, LI P C, et al. An antibacterial, highly stretched and self-healing polyurethane elastomer for flexible electronic devices[J]. Reactive & functional polymers, 2023, 192(11): 1–10.
- MA J, DENG B X, FAN Y B. Polyurethane elastomers with amphiphilic ABA triblock co-polymers as the soft segments showing record-high tensile strength and simultaneously increased ductility [J]. Polymer chemistry, 2022, 13(35): 5 159–5 168.
- JAFARI S, NOURANY M, ZAKIZADEH M, et al. The effect of controlled phase separation of PEG/PCL-2000 homopolymer polyols using their PCL500-PEG1000-PCL500 tri-block copolymer and CNCs in the final polyurethane hydrogels on their shape memory behavior-ScienceDirect[J]. Composites Communications, 2020, 19(6): 194–202.
- BAYAT Y, JODAR S, KHANLARI T. Synthesis and thermal decomposition kinetics of tri-block copolymer ϵ -caprolactone/polybutadiene (PCL-PB-PCL); preparation of polyurethane network-based tri-block copolymer[J]. Journal of Polymer Research, 2022, 29(3): 1–13.
- 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 polyurethanes[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9): 17–21.
- 张芳, 刘扬, 陈伟, 等. 基于聚己内酯型的聚氨酯弹性体性能研究[J]. 广东化工, 2013, 40(15): 68–69.
ZHANG Fang, LIU Yang, CHEN Wei, et al. Study on properties of polyurethane elastomers based on polycaprolactone type[J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(15): 68–69.
- LIU Y T, LIU L, LIANG Y R. Relationship between structure and dynamic mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomer containing bi-soft segment[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(45). DOI:10.1002/app.49414.
- MA J, DENG BX, FAN YB. Polyurethane elastomers with amphiphilic ABA triblock co-polymers as the soft segments showing record-high tensile strength and simultaneously increased ductility [J]. Polymer Chemistry, 2022, 13(35): 5 159–5 168.
- 李闯, 董子辉, 苏威铭, 等. 硬段含量对PCL/PPDI型PUE性能的影响[J]. 聚氨酯工业, 2023, 38(1): 27–29.
LI Chuang, DONG Zihui, SU Weiming, et al. Effect of hard segment content on PCL/PPDI PUE performance[J]. Polyurethane industry, 2023, 38(1): 27–29.
- 柴春鹏, 罗运军, 郭素芳, 等. 端羟基聚丁二烯与 ϵ -己内酯新型嵌段共聚物的合成与表征[J]. 含能材料, 2008, 16(3): 301–304.
CHAI Chunpeng, LUO Yunjun, GUO Sufang, et al. Synthesis and characterization of new block copolymers of hydroxyl polybutadiene and ϵ -caprolactone[J]. Energetic Materials, 2008, 16(3): 301–304.
- 李俊贤. 塑料工业手册-聚氨酯[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 18–22.
LI Junxian. Plastics industry brochure-polyurethane[M]. Beijing: Chemistry and Chemical Engineering Press, 1999: 18–22.
- 图力古尔. 热塑性聚氨酯弹性体增韧环氧树脂及碳纤维环氧基复合材料研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
TU Liger. Study on thermoplastic polyurethane elastomer toughened epoxy resin and carbon fiber epoxy matrix composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022.
- 张聪聪. 聚氨酯弹性体的制备及性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
ZHANG Congcong. Preparation and properties of polyurethane elastomers[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- 刘炼, 魏志勇, 高军, 等. 聚L-乳酸/聚丁二烯基聚氨酯的合成与表征[J]. 功能材料, 2007, 38(3): 423–426.
LIU Lian, WEI Zhiyong, GAO Jun, et al. Synthesis and characterization of polyL-lactic acid/polybutadiene-based polyurethane[J]. Functional Material, 2007, 38(3): 423–426.