

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.11.009

# 基于环己基改性 PBCHA 为软段的 PUE 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:**以环己基改性聚己二酸丁二酯(PBCHA)为软段(SS),二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)为硬段(HS)合成了聚酯型聚氨酯弹性体(PUE)。通过傅里叶变换红外光谱、热重分析、差示扫描量热、力学性能测试等手段研究了 HMDI、丁二酸环己烷二酯二醇(SCHD)、催化剂添加量对 PUE 的热稳定性、力学性能等性能的影响。结果表明,随着 HMDI 质量分数的增加,拉伸强度呈现先增大后减小的趋势,其中 HMDI 质量分数为 21%,SCHD 添加量(在 PBCHA 合成中占总醇物质的量分数为 2%)、催化剂质量分数为 0.75% 时,PUE 拉伸强度达到最大为 13.85 MPa,断裂伸长率减小。断裂伸长率随着改性剂 SCHD 添加量的增多而增加,最高的断裂伸长率为 1 981.36%。随着 HMDI 质量分数增加,PUE 失重 10% 时的温度( $T_{10\%}$ )逐渐增大, $T_{50\%}$  和最大热降解速率时对应的温度( $T_{\max}$ )变化不大;HMDI 质量分数对  $T_{50\%}$ , $T_{\max}$  影响最大,SCHD 添加量对  $T_{10\%}$  影响最大,最高的  $T_{10\%}$  热分解温度可达 302.65 °C,催化剂添加量对  $T_{10\%}$ , $T_{50\%}$ , $T_{\max}$  影响较小。 $T_{50\%}$  和  $T_{\max}$  随着 SCHD 添加量的增加而逐渐降低,在改性剂添加为 4% 时, $T_{50\%}$  和  $T_{\max}$  在该实验范围内达到最大,分别为 357.82,399.69 °C。综合考虑热性能及力学性能,最优配方为 HMDI 质量分数 21%,SCHD 添加量为 2%,催化剂质量分数为 0.75%。

**关键词:** 异氰酸酯;改性聚己二酸丁二酯;热分解温度;力学性能;聚酯型聚氨酯弹性体

**中图分类号:** TQ334.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)11-0064-07

## Preparation and properties of PUE based on cyclohexyl-modified PBCHA as soft segment

QU Miao, LI Jixin

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

**Abstract :** Polyester polyurethane elastomers (PUE) were synthesized with cyclohexyl modified polybutylene adipate as the soft segment and dicyclohexylmethane diisocyanate (HMDI) as the hard segment (HS). The effects of HMDI, succinic acid cyclohexanediole diol (SCHD), and catalyst content on the thermal stability and mechanical properties of PUE were studied by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, and mechanical property testing. The results show that with the increase of HS content, the tensile strength first increases and then decreases, and the tensile strength reaches a maximum of 13.85 MPa, and the elongation at break decreases when the mass fraction of HMDI is 21%, the SCHD addition(mole fraction of SCHD in total alcohol in PBCHA synthesis) is 2%, and the catalyst content is 0.75%. The elongation at break increased with the increase of modifier content, and the optimal elongation at break is 1 981.36%. With the increase of HMDI content, the temperature at 10% weight loss( $T_{10\%}$ ) increase gradually, and the thermal decomposition temperature of  $T_{50\%}$  and  $T_{\max}$  do not change much. HMDI content has the greatest effect on  $T_{50\%}$  and  $T_{\max}$ , SCHD content has the greatest effect on  $T_{10\%}$ , and the highest  $T_{10\%}$  thermal decomposition temperature could reach 302.65 °C, and the amount of catalyst added has little effect on it. With the increase of SCHD content,  $T_{50\%}$  and  $T_{\max}$  gradually decrease, and when SCHD is added as 4%,  $T_{50\%}$  and  $T_{\max}$  reach the maximum in the experimental range, which are 357.82 °C and 399.69 °C, respectively. Considering the thermal and mechanical properties, the optimal formula for this experiment is 21% HMDI, 2% SCHD, and 0.75% catalyst.

**Keywords :** isocyanates ; modified polybutylene adipate ; thermal decomposition temperature ; mechanical property ; polyester-type polyurethane elastomers

**通信作者:** 李继新, 博士, 教授, 主要从事高分子材料合成与加工等方面研究

**收稿日期:** 2024-09-03

**引用格式:** 曲淼, 李继新. 基于环己基改性 PBCHA 为软段的 PUE 制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(11): 64–70.

QU Miao, LI Jixin. Preparation and properties of PUE based on cyclohexyl-modified PBCHA as soft segment[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(11): 64–70.

聚氨酯弹性体(PUE)是由异氰酸酯与扩链剂(CE)构成的硬段(HS)和由多元醇构成的软段(SS)交替组成的一种嵌段型高分子材料<sup>[1-2]</sup>,由氨基甲酸酯(—NHCOO—)链段重复排列组合而成,具体反应结构式如图1所示。PUE具有大量的极性基团,可促使体系分子内部及分子之间形成大量氢键,产生物理交联作用<sup>[3-5]</sup>,因而具有出色的特性,如橡胶的柔韧性、塑料的坚韧性及抗拉伸、抗撕断、耐冲击、耐磨、耐化学品和耐油污染,这使得PUE在各个行业得到了普遍使用,并且在日常生活中起到愈来愈关键的作用<sup>[2]</sup>。

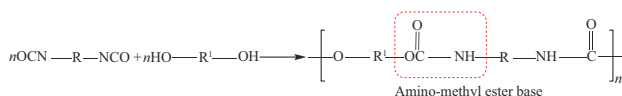


图1 PUE的反应方程式

Fig. 1 Reaction equation of PUE

根据异氰酸酯分子结构中是否含有苯环<sup>[6]</sup>,将其分为脂肪族、芳香族异氰酸酯<sup>[7]</sup>,常见的芳香族异氰酸酯<sup>[7]</sup>有甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)等;常见的脂肪族异氰酸酯有异佛尔酮二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)等<sup>[7-11]</sup>。低聚物多元醇<sup>[12]</sup>主要品类有聚酯多元醇<sup>[13]</sup>、聚醚多元醇<sup>[14]</sup>。景欣等<sup>[15]</sup>以MDI和1,4-丁二醇(BDO)为HS,聚己内酯、聚碳酸酯二醇、改性聚己二酸丁二酯(PBA)、聚四氢呋喃多元醇几种不同二元醇分别为SS合成了不同的PUE,结果表明聚酯型PUE的耐热性更好,且尤以聚己内酯型PUE的热稳定性和力学性能保持率最高,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。Jin等<sup>[16]</sup>合成了不同软段的PUE,表明聚醚型PUE的热性能较差,但低温性能更好,同时发现PUE的分子量对力学性能影响较弱,而HS的结晶度对PUE性能的影响更显著,相同条件下聚酯型PUE的HS相对结晶度明显高于聚醚型PUE,力学性能更好。

由于HMDI在化学结构上与MDI相似,用环己基六元脂肪环取代苯环,其与多元醇的反应速率较MDI慢,反应易控制、毒性低、挥发性低、对人体伤害低、不变黄<sup>[17-18]</sup>、价格适中,并且制备出的PUE耐热性好、断裂伸长率高、耐环境性能优异。由于酯基极性比醚基极性大,分子间作用力强,聚酯合成的PUE氢键化程度高、HS容易渗入SS基质中,使聚酯型PUE力学性能强于聚醚型,所以笔者采用的异

氰酸酯为HMDI,SS为聚酯型。因环氧环己烷二酯二醇(SCHD)单体中同时含有脂肪族饱和烃、环己基、羟基和酯基,并且六元脂环是船式/椅式的刚性结构,空间位阻大,将其引入聚酯分子链中可破坏聚酯原有的规整性,降低结晶性,提高韧性,能更好地与异氰酸酯反应。所以笔者以SCHD为改性剂制备新型聚酯环己基改性PBA(PBCHA),然后将PBCHA与异氰酸酯反应,生成新型PUE,以扩大PUE的应用领域。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原材料

己二酸(AA):分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;

HMDI:化学纯,烟台万华化学集团股份有限公司;

BDO、无水醋酸锌、二月桂酸二丁锡:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

SCHD:实验室自制。

### 1.2 主要仪器及设备

数显控温电热套:DZTW250ML,上海力辰仪器科技有限公司;

循环水式真空泵:SHZ-D(Ⅲ),巩义市予华仪器有限责任公司;

平板硫化机:XLB-DY,青岛华博机械科技有限公司;

乌氏黏度计:D30KP,德国LACDA公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR II,德国布鲁克技术有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-822e,瑞士Mettler公司;

微机控制电子万能试验机:CMT6104,深圳市新三思材料检测有限公司;

综合热分析仪:HCT-4,北京恒久实验设备有限公司。

### 1.3 PBCHA的合成

采用的醇酸比(物质的量比)为1.3/1,以AA和BDO为主要单体,改性剂SCHD添加量分别为总醇物质的量的2%,3%,4%,5%,6%,制备出PBCHA。将计量好的AA,BDO,SCHD、无水醋酸锌加入反应器中,在氮气保护下于190℃进行酯化反应;酯化结束后,于210℃,0.06~0.07 MPa条件下预缩聚,然后于210℃,0.1 MPa的条件下终缩聚。反应结束,即

可得到PBCHA,于干燥处保存备用,具体反应方程式如图2所示。

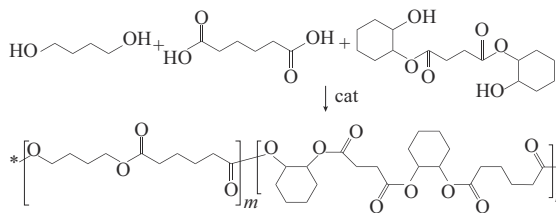


图2 PBCHA反应方程式

Fig. 2 Reaction equation of PBCHA

#### 1.4 PUE的合成

采用一步法合成PUE,在反应器内加入一定量的PBCHA,升温至110℃,全真空状态下脱水2 h。降温至75℃,加入准确计量的HMDI。待HMDI全部滴入进反应器内(约30 min滴加完毕),缓慢升温至100℃,反应4 h,停止搅拌。解除真空,倒入已预热的国标哑铃型模具中。在90℃,8 MPa压力下,平板硫化机硫化30 min,室温静置1周,得到熟化的PUE。

#### 1.5 测试及表征

FTIR表征:采用FTIR仪测试PBCHA,BDO,AA,SCHD以及PUE的化学结构;

酸值、羟值测试:按照GB/T 12008.3-2009进行测试;

黏均分子量测试:采用乌氏黏度计测试;

力学性能测试:按照GB/T 528-2009测试,拉伸速度为100 mm/min;

热重(TG)测试:在氮气气氛下,采用综合热分析仪对试样进行测试,以10℃/min的加热速率从室温升温至600℃;

DSC测试:用DSC测试PUE的玻璃化转变温度( $T_g$ ),在氮气气氛以10℃/min的速率从-60℃升温至250℃保温5 min,以10℃/min的速率降温至-60℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SCHD,BDO,AA,PBCHA的FTIR分析

SCHD,BDO,AA,PBCHA2%(SCHD添加量为2%的PBCHA,以此类推)的FTIR谱图如图3所示。AA的特征吸收峰为1683 cm<sup>-1</sup>处羧基的—C=O吸收峰;BDO主要特征吸收峰是位于3287 cm<sup>-1</sup>处的羟基—OH吸收峰,SCHD<sup>[19]</sup>的主要特征峰为3453 cm<sup>-1</sup>处的—OH吸收峰、1721 cm<sup>-1</sup>处酯基的—C=O吸收峰。通过对比可以看出,PBCHA2%中3287

cm<sup>-1</sup>处、3453 cm<sup>-1</sup>处、1683 cm<sup>-1</sup>处、1721 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰消失,在1726 cm<sup>-1</sup>处出现酯基—C=O吸收峰,在1156 cm<sup>-1</sup>处出现酯基的C—O—C吸收峰,因此可以判断,该实验成功合成了PBCHA2%。

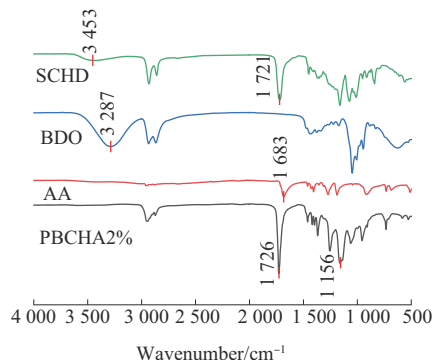


图3 SCHD,BDO,AA,PBCHA2%的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of SCHD,BDO,AA, and PBCHA2%

PBCHA2%,PBCHA4%,PBCHA6%的FTIR谱图如图4所示,从图4可以看出,将加入不同量SCHD共聚组分的PBCHA进行对比,发现它们的红外特征峰大致相同,说明成功合成出了PBCHA4%和PBCHA6%的共聚酯。

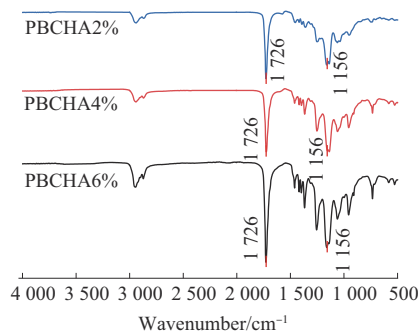


图4 PBCHA2%,PBCHA4%,PBCHA6%的FTIR谱图

Fig. 4 FTIR spectra of PBCHA2%,PBCHA4%, and PBCHA6%

### 2.2 PBCHA的酸值、羟值及黏均分子量分析

含有不同SCHD添加量的PBCHA的酸值(以KOH计)、羟值(以KOH计)及黏均分子量见表1。

从表1可以看出,酸值均不高于0.30 mg/g,羟值为37~40 mg/g,黏均分子量整体呈现不规则变化。根据大量的实验结果积累最终选择改性剂SCHD添加量(A)为2%,4%,6%与HMDI质量分数(B)为19%,21%,23%,催化剂添加量(C)为0.7%,0.75%,0.8%,进行正交实验设计,具体实验设计表见表2。

### 2.3 PUE的FTIR分析

图5为PUE在空气中常温下FTIR谱图,3375 cm<sup>-1</sup>附近的宽峰是HS亚甲基N—H伸缩振动峰<sup>[20]</sup>,2921~2853 cm<sup>-1</sup>处是饱和烃基(CH<sub>2</sub>,CH<sub>3</sub>)的伸缩振

表1 不同SCHD添加量的PBCHA的酸值、羟值及黏均分子量  
Tab. 1 Acid value, hydroxyl value, and viscosity-average molecular weight of PBCHA with different SCHD Addition amounts

| SCHD addition amount/% | Acid value/( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | Hydroxyl number/( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | Viscous-average molecular weight/( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) |
|------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 2                      | 0.21                                           | 40.04                                               | 6 957                                                                 |
| 3                      | 0.30                                           | 38.07                                               | 6 336                                                                 |
| 4                      | 0.15                                           | 39.54                                               | 6 597                                                                 |
| 5                      | 0.26                                           | 37.49                                               | 6 438                                                                 |
| 6                      | 0.24                                           | 36.38                                               | 6 235                                                                 |

Note: SCHD addition amount is mole fraction of SCHD in total alcohol, the same below.

表2 正交设计表

Tab. 2 Orthogonal design table

| Sample | HMDI content (A)/(mol·% <sup>-1</sup> ) | SCHD addition amount(B)/(mol·% <sup>-1</sup> ) | Amount of catalyst added(C)/% |
|--------|-----------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------|
| PUE-1  | 19                                      | 2                                              | 0.70                          |
| PUE-2  | 19                                      | 4                                              | 0.75                          |
| PUE-3  | 19                                      | 6                                              | 0.80                          |
| PUE-4  | 21                                      | 2                                              | 0.75                          |
| PUE-5  | 21                                      | 4                                              | 0.80                          |
| PUE-6  | 21                                      | 6                                              | 0.70                          |
| PUE-7  | 23                                      | 2                                              | 0.80                          |
| PUE-8  | 23                                      | 4                                              | 0.70                          |
| PUE-9  | 23                                      | 6                                              | 0.75                          |

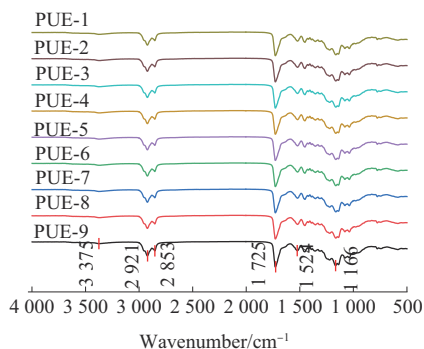


图5 PUE的FTIR谱图

Fig. 5 FTIR spectrum of PUE

动峰,在 $2\,270\text{ cm}^{-1}$ 处附近无强吸收峰,表明PUE中无大量异氰酸酯基( $\text{—N=C=O}$ )存在, $1\,725\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰为 $\text{—NHCOO—}$ 中( $\text{C—O}$ )吸收峰, $1\,524\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为( $\text{—N—H}$ )面内弯曲振动、( $\text{—C—N}$ )吸收峰,在 $1\,166\text{ cm}^{-1}$ 处为酯基吸收峰( $\text{C—O}$ ),表明HMDI与PBCHA发生了聚合反应,生成了聚酯型PUE。

## 2.4 PUE的TG分析

表3为PUE以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从室温升至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的TG数据。其中: $T_{10\%}$ 为失重10%时对应的温度; $T_{50\%}$ 为失重50%时对应的温度; $T_{\text{max}}$ 为最大热降解速率时对应的温度。

表3 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温加热到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的PUE的TG数据  
Tab. 3 TG data of PUE heated from room temperature to  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  at a rate of  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

| Sample | $T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$ |
|--------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| PUE-1  | 278.74                      | 349.11                      | 382.91                            |
| PUE-2  | 265.79                      | 347.96                      | 381.27                            |
| PUE-3  | 250.33                      | 347.68                      | 378.15                            |
| PUE-4  | 297.51                      | 357.82                      | 399.69                            |
| PUE-5  | 286.32                      | 347.55                      | 395.67                            |
| PUE-6  | 273.51                      | 354.63                      | 396.69                            |
| PUE-7  | 302.65                      | 350.99                      | 392.05                            |
| PUE-8  | 294.70                      | 349.90                      | 389.40                            |
| PUE-9  | 292.27                      | 348.68                      | 388.74                            |

表4~表6为PUE的 $T_{10\%}$ , $T_{50\%}$ , $T_{\text{max}}$ 正交分析表。由表4~表6数据,分析 $R$ 值发现, $T_{10\%}$ 的影响因素 $B>A>C$ , $T_{50\%}$ 的影响因素 $A>B>C$ , $T_{\text{max}}$ 的影响因素 $A>B>C$ ,表明HMDI质量分数对 $T_{50\%}$ , $T_{\text{max}}$ 影响最大,GCHD质量分数对 $T_{10\%}$ 影响最大,催化剂添加量对失重温度影响较小。若催化剂质量分数低于0.7%,该反应发生不完全,高于0.8%,反应速率过快,难以控制,聚合物链的增长不均匀,影响产品的分子量及其分布等,因此在其TG分析及DSC分析中,暂不讨论。分析表4~表6中的 $K$ 值综合来看,耐热性最好的为PUE-4,HMDI质量分数为21%,SCHD添加量为2%,催化剂的质量分数为0.75%。

表4 PUE的 $T_{10\%}$ 正交分析表

Tab. 4 Orthogonal analysis table for  $T_{10\%}$  of PUE

| Item     | A      | B      | C      |
|----------|--------|--------|--------|
| $K_{j1}$ | 264.95 | 292.97 | 282.32 |
| $K_{j2}$ | 285.78 | 315.60 | 285.19 |
| $K_{j3}$ | 296.54 | 272.04 | 279.77 |
| R        | 31.59  | 43.56  | 5.42   |

表5 PUE的 $T_{50\%}$ 正交分析表

Tab. 5 Orthogonal analysis table for  $T_{50\%}$  of PUE

| Item     | A      | B      | C      |
|----------|--------|--------|--------|
| $K_{j1}$ | 348.25 | 352.64 | 351.21 |
| $K_{j2}$ | 353.33 | 348.50 | 351.49 |
| $K_{j3}$ | 349.86 | 350.33 | 348.74 |
| R        | 5.08   | 4.14   | 2.75   |

表6 PUE的 $T_{\text{max}}$ 正交分析表

Tab. 6 Orthogonal analysis table for  $T_{\text{max}}$  of PUE

| Item     | A      | B      | C      |
|----------|--------|--------|--------|
| $K_{j1}$ | 380.78 | 391.55 | 389.67 |
| $K_{j2}$ | 397.35 | 388.78 | 389.90 |
| $K_{j3}$ | 390.06 | 387.86 | 387.74 |
| R        | 16.57  | 3.69   | 2.16   |

图6为PUE-3/6/9的TG曲线。分析图6和表3的数据可知,在SCHD添加量相同的情况下,随着HMDI质量分数的增加, $T_{10\%}$ 在19%~23%区间内,呈现上升趋势。这是由于PUE在最初分解时主要是

HS 分解, HMDI 质量分数越高, PUE 耐热性越强。 $T_{50\%}$  主要分解的是 SS 中的 PBCHA, 在 SCHD 添加量相同, HMDI 质量分数不同的情况下, PUE 热分解温度、 $T_{\max}$  相差不大。PUE-3/6/9 的残重不同的原因是由于 HMDI 质量分数增加, HS 含量增加, 而 HS 分解过程中产生大量的气体(如  $\text{CO}_2$ 、氮气), 高温下会直接逸出, 导致较少的固体残留物, 因此 PUE 显示出更高的失重率。

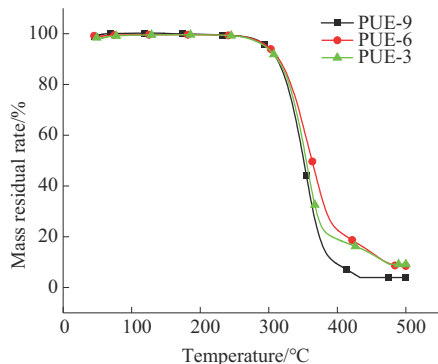


图6 PUE-3/6/9的TG曲线

Fig. 6 TG curves of PUE-3/6/9

图7为PUE-7/8/9的TG曲线。表7为PUE的DSC升温数据。分析图7和表7的数据可知, 在HMDI质量分数相同的情况下, 随着SCHD添加量在2%~6%区间内增加, PUE的 $T_{50\%}$ 和 $T_{\max}$ 会逐渐降低, 这是由于随着加入的SCHD共聚组分的增加, SCHD中的环己基在PBCHA中能产生较大的位阻效应, 会导致聚酯本身结构规整性受到较大程度的破坏, 热稳定性降低, 而PUE的SS在热分解初期阶段主要是大分子链中酯键的破坏, SCHD的增多会导致PBCHA中的酯键质量分数增加, 从而导致PUE的 $T_{50\%}$ 和 $T_{\max}$ 的降低。而 $T_{10\%}$ 主要是HMDI热分解, 质量分数相同的情况下, 在不同SCHD添加量体系中差别不大。由于SS中SCHD质量分数增加, 其

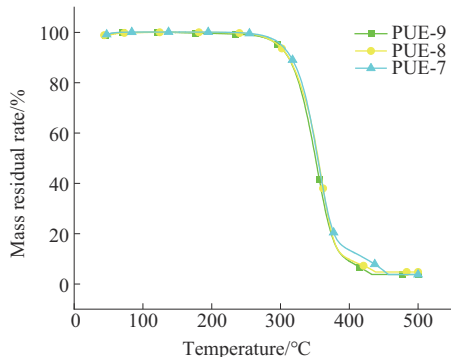


图7 PUE-7/8/9的TG图

Fig. 7 TG curves of PUE-7/8/9

中环己基刚性基团增加, 导致PUE在更高的温度下开始分解, 从而使PUE在较高的温度下显示出更高

表7 PUE的DSC升温数据

Tab. 7 DSC heating data of PUE

| Sample | $T_g/^\circ\text{C}$ | $T_m/^\circ\text{C}$ |
|--------|----------------------|----------------------|
| PUE-1  | -46.03               | 48.88                |
| PUE-2  | -44.59               | 49.51                |
| PUE-3  | -43.34               | —                    |
| PUE-4  | -43.75               | 49.25                |
| PUE-5  | -43.22               | 49.71                |
| PUE-6  | -41.32               | —                    |
| PUE-7  | -49.64               | 48.75                |
| PUE-8  | -48.63               | 49.09                |
| PUE-9  | -46.61               | —                    |

Notes:  $T_g$  is glass transition temperature;  $T_m$  is melting point.

的失重率。

## 2.5 PUE的DSC分析

表8为PUE的 $T_g$ 正交实验影响因素分析。分析表8中的 $R$ 值可知,  $|R_1| > |R_2| > |R_3|$ , HMDI质量分数对PUE的耐低温性能影响最大, 分析表8中的 $K$ 值可知, PUE-7的耐低温性能最优异。

表8 PUE的 $T_g$ 正交实验影响因素分析

Tab. 8 Orthogonal experiment analysis of influencing factors for

$T_g$  of PUE

| Item     | A      | B      | C      |
|----------|--------|--------|--------|
| $K_{j1}$ | -44.65 | -46.47 | -45.33 |
| $K_{j2}$ | -42.76 | -45.48 | -44.98 |
| $K_{j3}$ | -48.29 | -43.76 | -45.40 |
| $R$      | -5.53  | -2.71  | -0.42  |

图8为PUE-1/2/3的DSC数据情况, 由图8可以看出, PUE的 $T_g$ 随着SCHD添加量的增加而逐渐增加, 表明PUE微相分离程度减少, 这是由于SCHD添加量的增加, 环己基使得PBCHA分子链单键旋转的空间位阻变大, 降低蠕变程度, 微相分离程度以及链段之间的缠绕会增加, PBCHA分子链难以运动<sup>[21]</sup>; 同时氢键质量分数逐渐减少, —NHCOO—之间形成的物理交联点逐渐减少, 阻碍PUE的SS运动的作用力随之减少, SS运动能力提高, 容易聚集形成SS结晶域, 所以 $T_m$ 也上升。当SCHD添加量为6%时, PUE无明显 $T_m$ 出现, 说明SCHD可以破坏PBCHA结构规整性, 并且添加量高, 破坏结构规整性越强, 所合成的PUE以橡胶态为主, 在室温及体温下为无定型弹性体。

图9为PUE2/5/8的DSC数据情况, 由于HS与SS的比例对PUE的微相形态有很大的影响, 从熵的角度看, HMDI质量分数较低, 形成的HS长度较短,

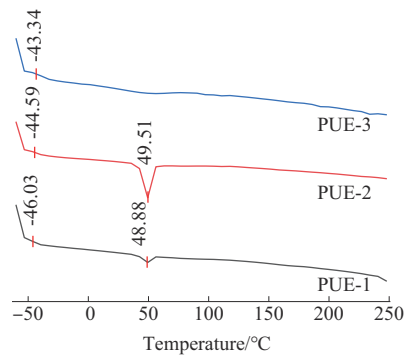


图8 PUE1/2/3的DSC曲线

Fig. 8 DSC curve of PUE1/2/3

与PUE中的SS相容性增加,HS链长随着HMDI质量分数逐渐变长<sup>[22]</sup>,相分离程度得到改善。PUE受HS长度影响,存在临界HS,当提高HMDI质量分数,HS之间形成的结晶域、结晶质量分数随着HMDI质量分数增多而增加,结晶尺寸增加会产生较厚的晶面, $T_m$ 随着上升<sup>[23]</sup>,表明HS结晶结构排列越规整;同时HMDI主要含有刚性的异氰酸酯,HMDI质量分数增加,分子之间的相互作用力增强,PUE链段的自由体积减少,聚合物链段之间的运动受到限制,聚合物分子在较低温度下更加紧密排列,所以 $T_g$ 变高。当HS质量分数提高到23%时,相分离逐渐减小,这是由于更强的氢键作用,使PUE的HS运动能力受阻,HS结构被困于SS结构中<sup>[24]</sup>,SS起主导作用,而SS中的环己基会破坏PUE的HS的有序排列,使得HS结晶晶层被破坏,逐渐变薄,导致 $T_m$ 下降<sup>[25]</sup>,并且环己基使得PUE分子更加分散,HS与SS之间的物理交联减弱, $T_g$ 下降。

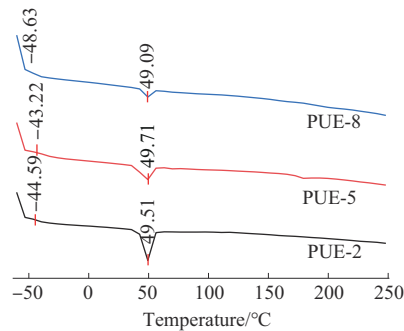


图9 PUE-2/5/8的DSC曲线

Fig. 9 DSC curves of PUE-2/5/8

2.6 PUE的拉伸强度及断裂伸长率分析

表9为PUE拉伸强度和断裂伸长率,表10和表11为PUE拉伸强度和断裂伸长率正交实验影响因素分析。分析表9和10可以看出,| $R_1$ |>| $R_2$ |>| $R_3$ |,拉伸强度主要受HMDI质量分数的影响变化趋势较

表9 PUE拉伸强度和断裂伸长率

Tab. 9 Tensile strength and elongation at break of PUE

| Sample | Tensile strength/MPa | Elongation at break/% |
|--------|----------------------|-----------------------|
| PUE-1  | 7.57                 | 1 547.89              |
| PUE-2  | 6.83                 | 1 872.65              |
| PUE-3  | 6.43                 | 1 981.36              |
| PUE-4  | 13.85                | 1 365.43              |
| PUE-5  | 11.87                | 1 653.75              |
| PUE-6  | 11.15                | 1 756.30              |
| PUE-7  | 11.94                | 819.34                |
| PUE-8  | 10.86                | 919.56                |
| PUE-9  | 9.72                 | 1 065.67              |

表10 PUE拉伸强度正交实验影响因素分析

Tab. 10 Orthogonal experiment analysis of affecting factors for tensile strength of PUE

| Item     | A     | B     | C     |
|----------|-------|-------|-------|
| $K_{j1}$ | 6.94  | 11.12 | 9.86  |
| $K_{j2}$ | 12.29 | 9.85  | 10.13 |
| $K_{j3}$ | 10.84 | 9.1   | 10.08 |
| R        | 5.35  | 1.27  | 0.27  |

表11 PUE断裂伸长率正交实验影响因素分析

Tab. 11 Orthogonal experiment analysis of affecting factors for fracture elongation at break of PUE

| Item     | A        | B        | C        |
|----------|----------|----------|----------|
| $K_{j1}$ | 1 800.63 | 1 244.22 | 1 407.92 |
| $K_{j2}$ | 1 591.83 | 1 481.99 | 1 434.58 |
| $K_{j3}$ | 934.86   | 1601.11  | 1 512.22 |
| R        | 865.77   | 356.89   | 0.27     |

大,在HMDI质量分数为19%~23%时,随着HMDI质量分数的增加,拉伸强度先增大后减小,其中HMDI质量分数为21%时,在该体系中拉伸强度达最大13.85 MPa,这由于HMDI质量分数增加、刚性链段增多、分子链长度相对减小,HS微区的规整性提高,极性分子偶极间作用力增大,氢键化程度增大,交联程度增大,需要更大的能量使材料发生形变,所以拉伸强度增大。SCHD添加量和催化剂质量分数对PUE拉伸强度的影响变化趋势不是很明显,随着SCHD的增加,拉伸强度下降;随着催化剂质量分数的增加,拉伸强度先增加后降低。分析表10中的K值可以看出在该体系中达到最佳拉伸强度的实验条件为HMDI质量分数21%,SCHD添加量为2%,催化剂质量分数0.75%,为该正交实验的第4组。分析表9和11可知,| $R_1$ |>| $R_2$ |>| $R_3$ |,断裂伸长率主要受HMDI质量分数的影响变化趋势最大,SCHD添加量次之,催化剂质量分数最小。断裂伸长率随着HMDI质量分数增加而下降,随着SCHD添加量增加而增加,因此在该体系中达到最佳的断裂伸长率1 981.36%时HS质量分数为19%,

SCHD添加量为6%,催化剂质量分数为0.8%,为正交试验的第3组。由于PUE的弹性性能由SS决定,SS的增多促使高分子链更易发生旋转,柔顺性增强,而SCHD中的环己基在PBCHA中能产生较大的位阻效应,会导致聚酯本身结构规整性受到较大程度的破坏,增加其柔顺性。

### 3 结论

(1)对比SCHD,BDO,AA,PBA,PBCHA,PUE的FTIR谱图发现,已成功合成了PBCHA共聚物和PUE。

(2)结合PUE的TG曲线及数据,综合考虑耐热性最优异的为PUE-4。

(3)PUE的DSC测试结果表明,耐低温性能最优异为PUE-7。

(4)PUE拉伸测试结果表明,当HMDI质量分数为21%、SCHD添加量为2%、催化剂质量分数为0.75%时,PUE拉伸强度达到最大为13.85 MPa,断裂伸长率为1365.43%。当HMDI质量分数为19%、SCHD添加量为6%、催化剂质量分数为0.8%时,PUE的断裂伸长率达到最大,为1981.36%,拉伸强度为6.43 MPa。

(5)综合考虑耐热性、耐低温性、力学性能,结合正交实验结果,性能最为优异的是PUE-4。

### 参考文献

- [1] LEI Wanqing, FANG Changqing, ZHOU Xing, et al. Morphology and thermal properties of polyurethane elastomer based on representative structural chain extenders[J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 653:116–125.
- [2] 赵志峰,陈香录,王天奥,等.聚氨酯合成及应用研究进展[J]. *精细石油化工进展*, 2024, 25(4):31–35.  
ZHAO Zhifeng, CHEN Xianglu, WANG Tianao, et al. Research progress on synthesis and application of polyurethane[J]. *Progress in Fine Petrochemical Industry*, 2024, 25(4):31–35.
- [3] YANG Chunhao, MA Wuning, ZHONG Jianlin, et al. Comparative study of machine learning approaches for predicting creep behavior of polyurethane elastomer[J]. *Polymers*, 2021, 13:1 768–1 788.
- [4] 李雪敏.HDI/PCL型聚氨酯中氢键对凝聚态结构及性能的影响[D].合肥:中国科学技术大学, 2022.  
LI Xuemin. Effect of hydrogen bonds on condensed matter structure and properties in HDI/PCL polyurethane[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2022.
- [5] 满静.阻燃聚氨酯弹性体的制备及结构与性能研究[D].北京:北京化工大学, 2023.  
MAN Jing. Preparation, structure and properties of flame retardant polyurethane elastomer[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.
- [6] 刘凯.含氟水性聚氨酯制备及性能研究[D].北京:北京化工大学, 2021.  
LIU Kai. Study on preparation and properties of fluorine-containing waterborne polyurethane[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.
- [7] GENG Zhishuai, PANG Aimin, DING Tengfei, et al. Overlooked impact of interchain H-bonding between cross-links on the mechanical properties of thermoset polyurethane elastomers[J]. *Macromolecules*, 2022, 55(19):8 749–8 756.
- [8] 韩雨兰,宋兵,李春霖,等.水性聚氨酯组成结构与力学性能的关系及其染色性能的研究进展[J]. *现代纺织技术*, 2024, 31(3): 31–35.  
HAN Yulan, SONG Bing, LI Chunlin, et al. Research progress on the relationship between composition and mechanical properties of waterborne polyurethane and its dyeing properties[J]. *Modern Textile Technology*, 2024, 31(3):31–35.
- [9] 薛晓虎.耐溶剂型聚氨酯弹性体的结构及合成与应用研究[J]. *山西化工*, 2023, 8(43):22–25, 64.  
XUE Xiaohu. Structure, synthesis and application of solvent-resistant polyurethane elastomers[J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2023, 8(43):22–25, 64.
- [10] GLOWINSKA E, WOLAK W, DATTA J. Eco-friendly route for thermoplastic polyurethane elastomers with bio-based hard segments composed of bio-glycol and mixtures of aromatic-aliphatic and aliphatic-aliphatic diisocyanate[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021, 29(7):2 140–2 149.
- [11] XIAO Yao, JIANG Liang, LIU Zhimeng, et al. Effect of phase separation on the crystallization of soft segments of green waterborne polyurethanes[J]. *Polymer Testing*, 2017, 60:160–165.
- [12] SHABNAM K, SHAILY, MANAWWER A, et al. Superhydrophobic coordination polyurethane films based methylated-cardanol and hexamethylene diisocyanate: synthesis, characterization and antibacterial evaluation[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 168. DOI:10.1016/j.porgcoat.2022.106886.
- [13] XIE Fengwei, ZHANG Tianlong, BRYANT P, et al. Degradation and stabilization of polyurethane elastomers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 90: 211–268.
- [14] 战思琪.功能聚氨酯弹性体复合材料的制备及其夹层玻璃的应用研究[D].长春:长春工业大学, 2022.  
ZHAN Siqi. Preparation of functional polyurethane elastomer composites and their application in laminated glass[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2022.
- [15] 景欣,王军威,赵雨花,等.基于不同软段的聚氨酯弹性体耐热性能研究[J]. *聚氨酯工业*, 2019, 34(1):16–19.  
JING Xin, WANG Junwei, ZHAO Yuhua, et al. Study on heat resistance of polyurethane elastomers based on different soft segments[J]. *Polyurethane Industry*, 2019, 34(1):16–19.
- [16] JIN Xin, GUO Naisheng, YOU Zhanping, et al. Design and performance of polyurethane elastomers composed with different soft segments[J]. *Materials*, 2020, 13(21). DOI: 10.3390/ma13214991.

(下转第99页)