

多元醇对对苯二异氰酸酯基聚氨酯微孔弹性体的形态与性能影响

郇彦^{a,b} 李肖肖^{a,b} 田雨濛^{a,d} 王杰^{c*} 杨小牛^{a,c*}

(^a中国科学院长春应用化学研究所, 高分子复合材料工程实验室 长春 130022; ^b中国科学院大学 北京 100049; ^c中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022; ^d中国科学技术大学 合肥 230026)

摘要 以对苯二异氰酸酯(PPDI)、1,4-丁二醇、水、聚四氢呋喃醚多元醇(PTMEG)和氢化端羟基丁二烯多元醇(HLBH)为原料,采用两步法制备出聚氨酯微孔弹性体样品。通过傅里叶变换衰减全反射红外光谱(FTIR-ATR)、动态机械分析(DMA)、差示扫描量热仪(DSC)、万能材料试验机等技术手段对样品的微相分离、耐低温性能、动态生热进行了系统表征。结果表明,两种多元醇结构对泡孔尺寸影响不大,微孔尺寸在100~300 μm之间,其中以150 μm尺寸左右的泡孔居多;HLBH制备的聚氨酯微孔弹性体硬段形成的氢键数量多于PTMEG制备的微孔弹性体,具有更好的微相分离;由于较好的微相分离结构,HLBH样品在-30~150℃具有很宽的模量平台区,而PTMEG样品受软段的低温结晶影响,在0℃以下模量急剧上升,HLBH样品低温下的刚度变化优于PTMEG样品;同时HLBH样品的滞后生热亦小于PTMEG样品,具有更好的动态疲劳性能。

关键词 聚氨酯材料;聚氨酯微孔弹性体;微相分离;低温;对苯二异氰酸酯

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)10-1110-07

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.10.170231

聚氨酯是分子结构中含有许多重复的氨基甲酸酯基团的一类高分子材料的统称,主要由异氰酸酯、多元醇、小分子醇(或胺)通过缩聚反应制得,结构中包含软段和硬段。异氰酸酯和小分子醇(或胺)被称为硬段组分,并通过氢键作用发生聚集形成硬段相;多元醇一般称为软段,并聚集形成软段相^[1-3]。聚氨酯按照用途进行分类,可分为聚氨酯泡沫、聚氨酯弹性体、聚氨酯微孔弹性体、聚氨酯胶黏剂、聚氨酯涂料以及聚氨酯合成革^[1]。其中,聚氨酯微孔弹性体是一种介于聚氨酯弹性体和聚氨酯泡沫之间的微孔发泡材料,其密度在0.2~0.9 g/cm³范围内,泡孔直径在100 μm左右,该材料兼具了泡沫材料质量轻、耐冲击性、缓冲性能好和弹性体的强度高、耐磨性好的优点。与一般橡胶相比,微孔聚氨酯弹性体具有强度高、韧性好、压缩应力传递性平稳以及抗疲劳性好等优异的力学性能,因而被广泛地应用于鞋底^[4]、减震^[5]等方面。尤其是在减震方面,这种材料具有优异的吸收冲击性能,对冲击能量的吸收率能达到75%~95%^[6],在汽车、高铁等领域获得了广泛应用^[7-10]。

不同的硬段含量、交联程度、化学组分均会对聚氨酯微孔弹性体的形态、疲劳、回弹等性能产生影响^[11-16]。目前,聚氨酯微孔弹性体的制备多是基于对二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)体系,MDI的对称性差,MDI体系的微孔弹性体在疲劳、永久变形方面有待提升。采用高对称结构的1,5-萘二异氰酸酯(NDI)可显著改善材料的耐疲劳、永久变形等性能^[17-18],但NDI体系聚氨酯材料的制备反应活性高,对

2017-06-27 收稿,2017-07-20 修回,2017-07-20 接受

吉林省重点科技攻关项目资助(20160204031GX)

通讯联系人:杨小牛,研究员; Tel/Fax:0431-85262206; E-mail:xnyang@ciac.ac.cn; 研究方向:聚合物光伏材料与器件、生物医用聚氨酯材料、结构弹性体复合材料

共同通讯联系人:王杰,副研究员; Tel: 0431-85262416; Fax:0431-85262403; E-mail:jiewang@ciac.jl.cn; 研究方向:弹性体高分子合成与性能

工艺要求苛刻,限制了该类材料的规模化应用。对苯二异氰酸酯(PPDI)与 NDI 具有类似的对称结构,由其制备的聚氨酯微孔弹性体具有较低的压缩永久变形^[19]。Kazmierczak 等^[20]研究了不同数均相对分子质量的多元醇对 PPDI 基聚氨酯的微相结构和力学性能的影响,随着多元醇数均相对分子质量的降低,硬段的吸热峰变得更尖锐,强度增强。拉伸强度和初始模量也随硬段含量的上升而增加,表明硬段排列的有序度增加。此外,同时期的研究工作^[21]证明了较高的退火温度有利于硬段相的聚集,增加微相分离程度。Xiao 等^[22]研究了 NCO/OH 的比值和抗氧化剂的加入方式对聚氨酯弹性体热稳定性的影响,结果表明,NCO/OH 的比值增加会使试样的热稳定性降低;相比将抗氧化剂加入到预聚体和扩链剂中混合,在开始制备预聚体时加入抗氧化剂所制备的试样热稳定性更差。然而,针对多元醇的化学结构对 PPDI 基聚氨酯形态以及低温性能的影响开展的研究工作偏少。因此,本文主要研究了聚四氢呋喃醚多元醇(PTMEG)和氢化端羟基丁二烯多元醇(HLBH)两种多元醇对于聚氨酯材料形态及低温性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

对苯二异氰酸酯(PPDI),工业级,购于杭州伊联化工有限公司;聚四氢呋喃醚多元醇(PTMEG, $M_n = 2000$),工业级,购于上海山吉化工有限公司;氢化端羟基丁二烯多元醇(HLBH, $M_n = 2100$),工业级,购于上海殊誉化工有限公司;1,4-丁二醇(BDO),分析纯,购于国药化学试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡(T12)、三乙烯二胺(33LV)、匀泡剂(3042)均为工业级,购于美国气体公司。

XL-30 型场发射扫描电子显微镜(SEM, 荷兰 PHILIPS 公司);Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 德国 BRUKER 公司);DMA450 型动态热机械分析仪(DMA, 法国 Metravib 公司),测试模式为拉伸模式,测试温度范围 $-70 \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速率 $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,试验频率 1 Hz ;Q100 型差示扫描量热仪(DSC, 美国 TA 公司),先将样品以 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温到 $-90 \text{ }^\circ\text{C}$,5 min 后,以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $250 \text{ }^\circ\text{C}$;5982 型电子万能材料力学试验机(英国 INSTRON 公司),将试样置于环境温度箱内,采用位移控制模式,以 $2 \text{ mm}/\text{min}$ 的加载速率,将试样压缩至 40 mm (基于 PTMEG 制备的试样在 $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ 时只压缩到 35 mm),记录材料的力-位移曲线;GT-DF-8000 型动态疲劳试验机(台湾高铁测试仪器有限公司),将试样放置于动态疲劳试验机的上下压盘之间,先将试样压缩 16 mm ,然后以 4 mm 的振幅进行振动,振动频率 4 Hz ,取 1000 次的数据进行滞后回环曲线绘制。

1.2 聚氨酯微孔弹性体的制备

微孔弹性体的制备采用两步法,首先是预聚体的合成,然后进行扩链发泡。

1.2.1 预聚体的制备 取 1 mol 的多元醇于 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下真空(真空度 $\leq 300 \text{ Pa}$)脱水 120 min ,然后降温至 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 并通入 N_2 气,将 2 mol 的 PPDI 加入到 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 的多元醇中,于 N_2 气氛下反应 120 min ,得到预聚体,预聚体的 NCO 值($x\%$; 100 g 预聚体所含的异氰酸酯基团($-\text{NCO}$)的质量 $x \text{ g}$)通过二正丁胺法确定。

1.2.2 微孔弹性体的制备 扩链剂的配置:分别称取 54.072 g (0.6 mol)BDO、 7.2 g (0.4 mol)去离子水、 0.1 g T12、 0.1 g 33LV、 0.2 g 3042 于室温下混合均匀备用。

发泡成型:称取一定量的预聚体,按照式(1),通过预聚体的 NCO 值计算出所需扩链剂的质量,扩链系数(NCO/OH)取 0.95 。

$$m_1 = m_2 \times x\% \times 0.95 \quad (1)$$

式中, m_1 为扩链剂的质量(g), m_2 为预聚体的质量(g)。

将预聚体和混合扩链剂在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中预热 20 min ,在 $1000 \text{ r}/\text{min}$ 的转速下搅拌 30 s 后,迅速将试样倒入到 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 模具中,合模后在热压机上热压 30 min ,将试样从模具中取出,接着在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中退火 24 h ,然后将试样从烘箱中取出,室温下存放 7 d 后,进行形态和力学性能表征。用于形态表征的试样制备成 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的试片,用于不同温度下静态刚度和滞后回环曲线测试的样品制备成某车型所用的聚氨酯缓冲块,具体形状如图 1 所示。

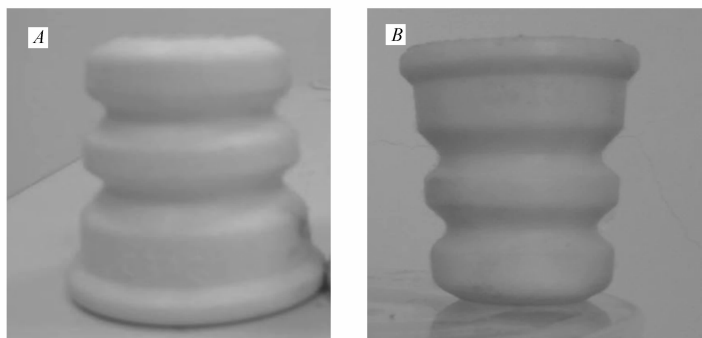


图 1 用于静态刚度和动态滞后回环曲线测试的聚氨酯缓冲块样品

Fig. 1 Polyurethane buffer block specimens for static stiffness and dynamic hysteresis loop curve test

A. PTMEG; B. HLBH

2 结果与讨论

2.1 扫描电子显微镜表征

首先采用扫描电子显微镜对所制备聚氨酯微孔缓冲块的泡孔形态进行了表征,结果如图 2 所示。通过图 2 可以看出,两种多元醇制备出的聚氨酯微孔弹性体的泡孔形态类似,泡孔尺寸均在 $100 \sim$

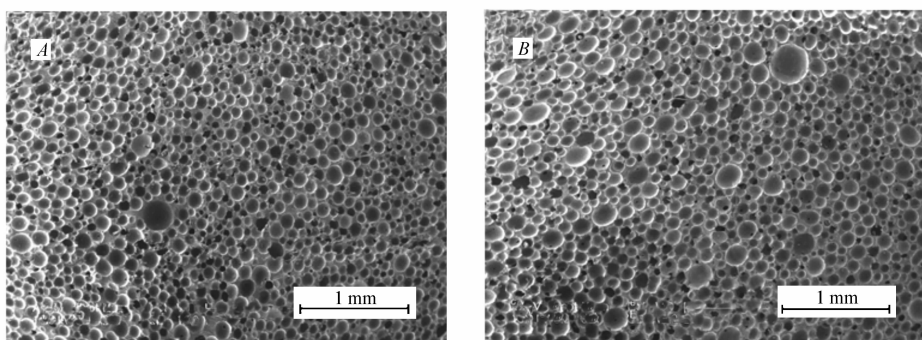


图 2 聚氨酯微孔弹性体试样的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of microcellular polyurethane elastomer specimens

A. PTMEG; B. HLBH

$300 \mu\text{m}$ 之间,其中以 $150 \mu\text{m}$ 尺寸左右的泡孔居多,这说明多元醇的化学结构对聚氨酯微孔弹性体的泡孔形态影响不大。

2.2 红外光谱表征

聚氨酯材料的最终使用性能与其微相分离程度密切相关,聚氨酯的相分离的驱动力来自于硬段之间由于氢键作用引起的硬段相结晶聚集,进而与多元醇构成的软段不相容,产生微相分离。红外光谱是表征高分子中氢键的有效手段,氨基甲酸酯基中的自由羰基和形成氢键的羰基对应红外振动峰分别在 1730 和 1700 cm^{-1} 附近^[23-26]。由图 3 可以看出,基于 PTMEG 和 HLBH 制备的微孔弹性体,在 1730 和 1700 cm^{-1} 两个位置均有吸收峰出现,其中 1700 cm^{-1} 处吸收峰强度远远大于 1730 cm^{-1} 吸收强

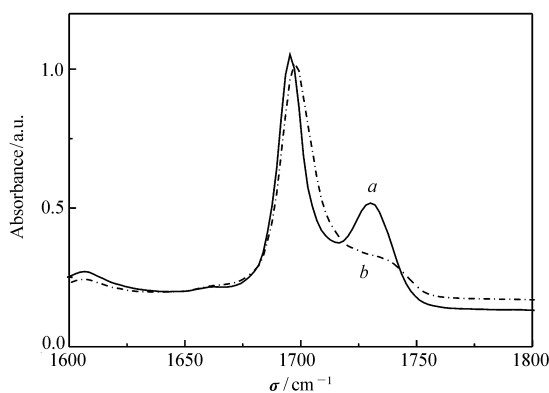


图 3 不同多元醇微孔弹性样品的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra for microcellular elastomer specimens based on different polyols

a. PTMEG; b. HLBH

度,说明两个样品中绝大多数硬段链段通过氢键形成了聚集。相比 PTMEG 样品,HLBH 样品的在 1730 cm^{-1} 处吸收峰更弱,说明 HLBH 样品的相分离程度优于 PTMEG 样品,这主要是由于 HLBH 分子链中不含有醚键等极性基团,与硬段相的相容性更低,因此更容易发生微相分离。

2.3 动态热机械表征

为了进一步研究微相分离程度对材料性能的影响,对 PTMEG 和 HLBH 制备的聚氨酯微孔弹性样品进行了 DMA 测试,测试结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,基于 PTMEG 多元醇的微孔弹性体样品的模量平台区为 $10\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,基于 HLBH 多元醇的微孔弹性体样品的模量平台区在 $-30\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内。HLBH 样品在低温条件下的模量稳定性远远优于 PTMEG 样品,造成这种现象的原因可能是:1) HLBH 样品的微相分离程度更彻底,模量在玻璃化温度下可以产生突降;2) PTMEG 样品在低温下产生了结晶行为,导致其模量在低温时远远高于 HLBH 样品。关于微相分离程度的猜测已在红外中(图 3)得以证实,关于 PTMEG 的低温结晶行为将通过后面的 DSC 予以确认。

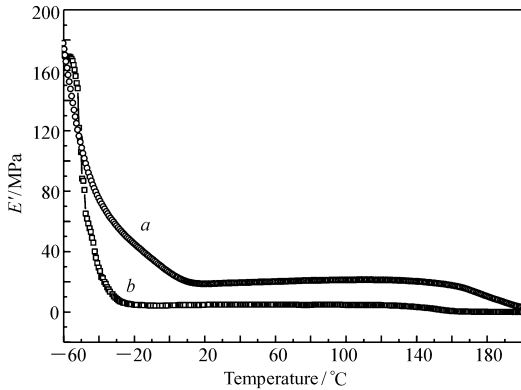


图 4 不同多元醇微孔弹性样品的模量温度变化曲线

Fig. 4 Modulus-temperature curves for microcellular elastomer specimens based on different polyols

a. PTMEG; b. HLBH

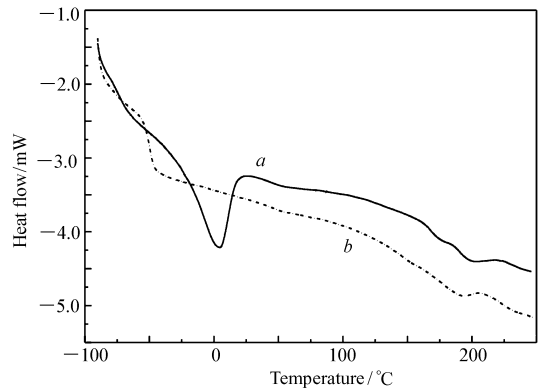


图 5 不同多元醇微孔弹性样品的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves for microcellular elastomer specimens based on different polyols

a. PTMEG; b. HLBH

2.4 DSC 表征

为了进一步确认 PTMEG 样品在低温下存在结晶行为,分别对 PTMEG 和 HLBH 样品进行了 DSC 测试,测试结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,两个样品在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右均出现了一个吸热峰,对应的是硬段相的熔融。PTMEG 样品在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近有一个较大的吸热峰,对应的是 PTMEG 链段低温结晶的熔融,证实了 PTMEG 样品在低温存在软段的结晶,导致材料低温模量上升。

2.5 静态力学性能表征

聚氨酯微孔弹性体制备的减振缓冲块已经在汽车行业得到了大量的应用。聚氨酯缓冲块的耐低温性能对汽车在冬季的减振性能有着重要的影响,在我国的东北地区该性能尤为重要。为此,我们将聚氨酯微孔弹性体制备成缓冲块形状,并对其在不同温度下的力-位移曲线进行了测试,测试结果如图 6 所示。通过图 6 我们可以看出,以 HLBH 制备的缓冲块耐低温性能突出, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时刚度(力与位移的比值)基本不发生变化,即使在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 仍然能保持一定的弹性。而 PTMEG 制备的试样当温度低于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,缓冲块刚度开始明显上升。该测试结果与 DMA 测试结果相吻合,进一步说明 HLBH 的耐低温性能优于 PTMEG。

2.6 动态疲劳性能

聚氨酯作为减振材料使用,动态疲劳性能是材料的一个重要的技术指标,关系到产品的使用寿命。为此,我们在动态疲劳试验机分别对 HLBH 和 PTMEG 样品的动态疲劳性能进行了测试,并取疲劳 1000 次后的滞后回环曲线进行对比,对比结果如图 7 所示。由图 7 结果可以看出,PTMEG 样品的滞后回环曲线面积大于 HLBH 样品,这表明在疲劳过程中 PTMEG 样品的生热量高于 HLBH 样品,而疲劳生热容

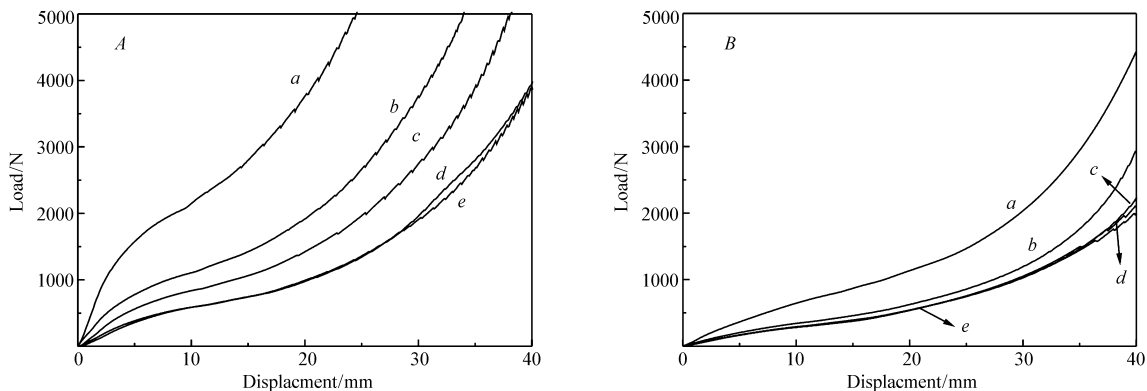


图6 聚氨酯缓冲块在不同温度下的力位移曲线

Fig. 6 Load-displacement curves for polyurethane buffer blocks at different temperatures

A. PTMEG; B. HLBH. Temperature/°C; a. -40; b. -30; c. -20; d. 0; e. 20

易使样品发生机械损坏,因此,这也间接表明 HLBH 的耐疲劳性能优于 PTMEG 样品,进一步表明完善的微相分离有利于聚氨酯微孔弹性体材料疲劳性能的提升。

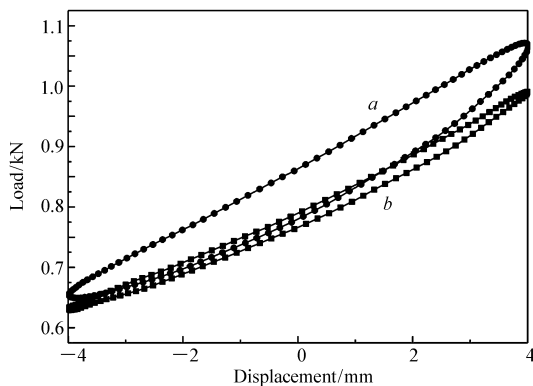


图7 聚氨酯缓冲块样品的滞后回环曲线

Fig. 7 Hysteresis loop curves for polyurethane buffer block specimens

a. PTMEG; b. HLBH

3 结论

以苯二异氰酸酯(PPDI)、1,4-丁二醇(BDO)作为硬段相,聚四氢呋喃醚多元醇、氢化端羟基丁二烯多元醇(PTMEG)和氢化端羟基丁二烯多元醇(HLBH)作为软段相,通过两步法制备出两种聚氨酯微孔弹性体样品,并对样品的泡孔形态、微相分离、动态热机械性能、静态力学性能和动态疲劳性能进行了表征。以 HLBH 制备的样品的微相分离程度优于 PTMEG 样品。相比于 PTMEG 样品,HLBH 样品具有更好低温模量稳定性和更低的疲劳生热。本项目开发的材料有望作为汽车的减振缓冲块使用,提高产品的寿命和冬季减振效果,同时该材料也可应用于高寒地域高铁减振垫板,保证低温隔振效果。

参 考 文 献

- [1] Akindoyo J O, Beg M D H, Ghazali S, *et al.* Polyurethane Types, Synthesis and Applications—A Review[J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(115):114453-114482.
- [2] Biemond G J E, Feijen J, Gaymans R J. Segmented Block Copolymers with Monodisperse Hard Segments: The Influence of H-Bonding on Various Properties[J]. *Macromol Mater Eng*, 2010, **294**(8):492-501.
- [3] Król P. Synthesis Methods, Chemical Structures and Phase Structures of Linear Polyurethanes. Properties and Applications of Linear Polyurethanes in Polyurethane Elastomers, Copolymers and Ionomers[J]. *Prog Mater Sci*, 2007, **52**(6):915-

1015.

- [4] Barnatt A, Gill A, Drennan D. Flexible Microcellular Polyurethane for Shoe Soles[J]. *J Cell Plast*, 1977, **13**(5):333-339.
- [5] Blanco D F, Carrascal I A, Cicero S, et al. Characterization of Mechanical Properties of a Shock Absorber Polyurethane Foam for Elevators. Numerical Fitting of Mechanical Behavior Models for Hyperelastic and Elastomeric Foam Materials [J]. *J Test Eval*, 2009, **38**(2):355-360.
- [6] CHEN Jiping, BAI Xiaopeng, DING Zhiping, et al. Finite Element Modelling for Dynamic Mechanical Properties of Microcellular Polyurethane Viscoelastic Material[J]. *Mater Mech Eng*, 2016, **40**(7):64-67 (in Chinese).
陈吉平, 白晓鹏, 丁智平, 等. 微孔聚氨酯粘弹性材料动态力学性能的有限元模拟[J]. *机械工程材料*, 2016, **40**(7):64-67.
- [7] SUN Shaofang, XIN Haobo. Preparation and Performances Research of Microcellular Polyurethane Elastomer for High-Speed Damping Pad[J]. *Polyurethane Ind*, 2014(5):33-35 (in Chinese).
孙少芳, 辛浩波. 高铁减震垫板微孔聚氨酯弹性体的合成及性能研究[J]. *聚氨酯工业*, 2014(5):33-35.
- [8] LIU Liangbing, LIU Hongmei, YU Liping. Study on Microcellular Urethane Elastomers for Automobile[J]. *Polyurethane Ind*, 2000(3):27-30 (in Chinese).
刘凉冰, 刘红梅, 虞莉萍. 汽车用微孔聚氨酯弹性体的研究[J]. *聚氨酯工业*, 2000(3):27-30.
- [9] ZHANG Huanhuan, WANG Jie, HUANG Guang, et al. Structure and Properties of the Polyurethane Damping Materials Used in Automobiles[J]. *Acta Polym Sin*, 2016(10):1447-1454 (in Chinese).
张欢欢, 王杰, 黄刚, 等. 汽车用聚氨酯减振材料的结构与性能[J]. *高分子学报*, 2016(10):1447-1454.
- [10] WANG Jie, TENG Teng, HUAN Yan, et al. Study on the Preparation of Polyurethane Damping Blocks for Car [C]//The 17th Annual Meeting Proceedings of Chinese Polyurethane Industry Association, 2014 (in Chinese).
王杰, 腾腾, 郇彦, 等. 轿车用高性能聚氨酯缓冲块 [C]//中国聚氨酯工业协会第十七次年会论文集, 2014.
- [11] Whittaker R E. Cut Growth and Fatigue Properties of Cellular Polyurethane Elastomers[J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, **18**(8):2339-2353.
- [12] Lei Y, Zhou S, Zou H, et al. Effect of Crosslinking Density on Resilient Performance of Low-resilience Flexible Polyurethane Foams[J]. *Polym Eng Sci*, 2015, **55**(2):308-315.
- [13] Pacheco M F M, Fiorio R, Zattera A J, et al. Efeito da Concentração de Segmentos Rígidos nas Propriedades Físico-mecânicas, Químicas e na Morfologia de Elastómeros Microcelulares de Poliuretano[J]. *Polímeros*, 2007, **17**(3):234-239.
- [14] Pacheco M F M, Bianchi O, Fiorio R, et al. Thermal, Chemical, and Morphological Characterization of Microcellular Polyurethane Elastomers[J]. *J Elastom Plast*, 2009, **41**(41):323-338.
- [15] Korodi T, Mercu N. Polyurethane Microcellular Elastomers I. Effect of Chemical Composition on Tensile Strength and Elongation at Break of Poly(ethylene-butylene adipate) Based Systems[J]. *Polymer*, 1983, **24**(10):1321-1326.
- [16] Htun T K, Lyamkin D I, Shumskaya A N, et al. The Role of Domain Structure in the Development of Thermomechanical and Fatigue Properties of Microcellular Polyurethanes[J]. *Polym Sci Ser A +*, 2007, **49**(6):697-701.
- [17] JIANG Wenying, JIANG Zhiguo, LI Xiaoyu. Study on the Preparation of Polyurethane Micropore Elastomer Based NDI[J]. *Polyurethane Ind*, 2008, **23**(1):24-26 (in Chinese).
姜文英, 姜志国, 李效玉. NDI型聚氨酯微孔弹性体的性能研究[J]. *聚氨酯工业*, 2008, **23**(1):24-26.
- [18] WANG Jie, HUAN Yan, LIU Jia, et al. Synthesis and Characterization of PPDI Microporous Polyurethane Material. [C]//The 16th Annual Meeting Proceedings of Chinese Polyurethane Industry Association, 2012 (in Chinese).
王杰, 郇彦, 刘佳, 等. PPDI型微孔聚氨酯材料的合成与性能表征 [C]//中国聚氨酯工业协会第十六次年会论文集, 2012.
- [19] Prolingheuer E C, Lindsey J J, Kleimann H. Naphthalene-1,5-Diisocyanate as a Building Block for High Performance Polyurethane Elastomers[J]. *J Elastom Plast*, 1989, **21**(2):100-121.
- [20] Kazmierczak M E, Fornes R E, Buchanan D R, et al. Investigations of a Series of PPDI-based Polyurethane Block Copolymers. I. General Morphology[J]. *J Polym Sci Pol Phys*, 1989, **27**(11):2173-2187.
- [21] Kazmierczak M E, Fornes R E, Buchanan D R, et al. Investigations of a Series of PPDI-based Polyurethane Block Copolymers. II. Annealing Effects[J]. *J Polym Sci Pol Phys*, 1989, **27**(11):2189-2202.
- [22] Xiao H X, Yang S, Kresta J E, et al. Thermostability of Urethane Elastomers Based on *p*-Phenylene Diisocyanate[J]. *J Elastom Plast*, 1994, **26**(3):237-251.
- [23] Zimmer B, Nies C, Schmitt C, et al. Chemistry, Polymer Dynamics and Mechanical Properties of a Two-Part Polyurethane Elastomer During and after Crosslinking. Part I: Dry Conditions[J]. *Polymer*, 2017, **115**:77-95.
- [24] Sheth J P, Klinedinst D B, Wilkes G L, et al. Role of Chain Symmetry and Hydrogen Bonding in Segmented Copolymers with Monodisperse Hard Segments[J]. *Polymer*, 2005, **46**(18):7317-7322.
- [25] Sheth J P, Klinedinst D B, Pechar T W, et al. Time-Dependent Morphology Development in a Segmented Polyurethane with Monodisperse Hard Segments Based on 1,4-Phenylene Diisocyanate[J]. *Macromolecules*, 2005, **38**(24):10074-

10079.

- [26] Sami S, Yildirim E, Yurtsever M, *et al.* Understanding the Influence of Hydrogen Bonding and Diisocyanate Symmetry on the Morphology and Properties of Segmented Polyurethanes and Polyureas: Computational and Experimental Study [J]. *Polymer*, 2014, **55**(18):4563-4576.

Effect of Polyols on the Morphology and Properties of 1,4-Phenylene Diisocyanate-Based Microcellular Polyurethane Elastomers

HUAN Yan^{a,b}, LI Xiaoxiao^{a,b}, TIAN Yumeng^{a,d}, WANG Jie^{c*}, YANG Xiaoni^{a,c*}

(^a*Polymer Composites Engineering Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;*

^b*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

^c*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;*

^d*University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)*

Abstract Microcellular polyurethane elastomers were obtained by a two-step polymerization using 1,4-phenylene diisocyanate (PPDI), 1,4-butanediol (BDO), water, polyethylene tetrahydrofuran ether polyol (PTMEG) and hydrogenated hydroxyl-terminated butadiene polyols (HLBH) as raw materials. Fourier reflection infrared (FTIR-ATR), dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC), universal material testing machine, dynamic fatigue testing machine were used to systematically characterize the microphase separation, low temperature resistance, dynamic heat build-up of the samples. The results show that the microcellular size of the specimens based on two polyols is 100 ~ 300 μm wherein the 150 μm is the majority, indicating that the structure of polyols has little influence on the microcellular size. Due to more H-bonds between hard segments, HLBH-based microcellular polyurethane elastomers show better microphase separation than that of PTMEG. There is a wide modulus platform region at $-30 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ in the modulus-temperature curve for HLBH-based specimens due to its proper microphase separation structure. However, due to the crystallization of the soft segments at low temperature, the modulus of PTMEG-based specimens increases dramatically under $0 \text{ }^\circ\text{C}$. The stiffness of HLBH-based specimens surpasses that of PTMEG-based specimens at low temperature, and the hysteresis heat production of HLBH-based specimens is less than that of PTMEG-based specimens. Therefore, the former shows better dynamic fatigue performance.

Keywords polyurethane material; microcellular polyurethane elastomer; microphase separation; low temperature; phenylene diisocyanate

Received 2017-06-27; Revised 2017-07-20; Accepted 2017-07-20

Supported by the Jilin Province Key Scientific and Technological Projects (No. 20160204031GX)

Corresponding author: YANG Xiaoni, professor; Tel/Fax: 0431-85262206; E-mail: xnyang@ciac.ac.cn; Research interests: polymer photovoltaic materials and devices, biomedical polyurethane materials, structural elastomer composites

Co-corresponding author: WANG Jie, associate professor; Tel: 0431-85262416; Fax: 0431-85262403; E-mail: jiewang@ciac.jl.cn; Research interests: synthesis and properties of elastic polymer