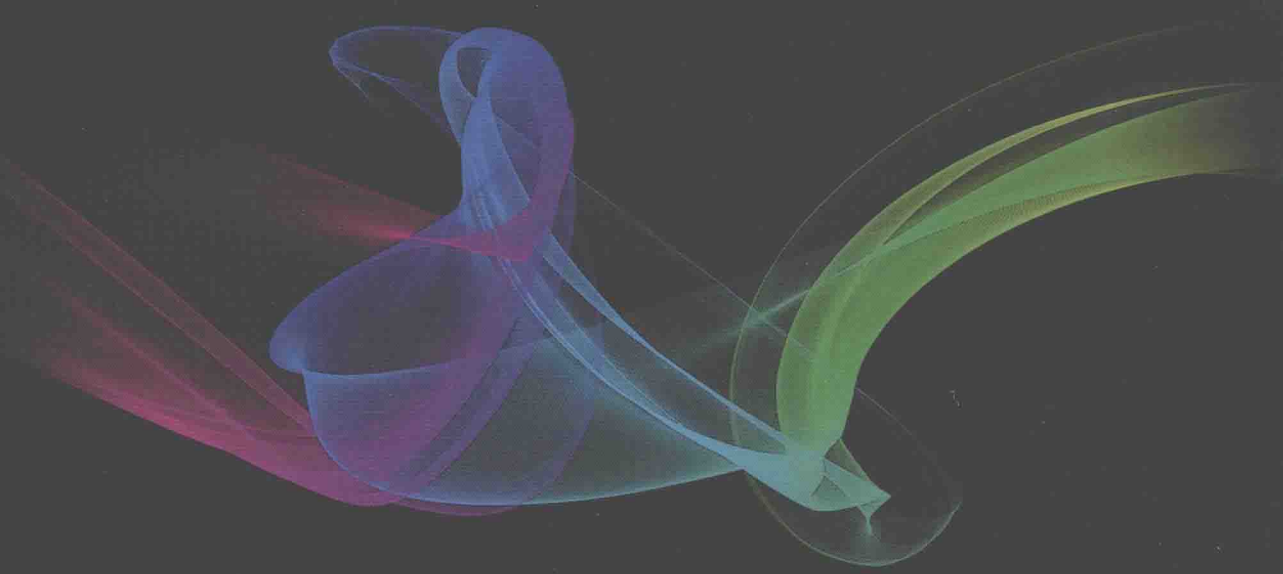




北京理工大学“双一流”建设精品出版工程

Thermoplastic Polyurethane Elastomer

热塑性聚氨酯弹性体材料

葛震 罗运军 ◎ 编著

北京理工大学“双一流”建设精品出版工程

Thermoplastic Polyurethane Elastomer
热塑性聚氨酯弹性体材料

葛 震 罗运军 © 编著

内 容 简 介

本书从主要原料、合成方法、成型工艺、结构性能、重要应用等方面对热塑性聚氨酯弹性体材料进行了详细介绍,同时重点阐述了目前较为广泛应用的热塑性聚氨酯弹性体材料,使读者能够全面了解热塑性弹性体材料的国内外最新研究现状和发展趋势。

本书可作为高等院校高分子材料与工程专业及相关专业的教材,也可作为从事聚氨酯材料科研、生产与应用的科技人员参考书。

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

热塑性聚氨酯弹性体材料 / 葛震, 罗运军编著. —北京: 北京理工大学出版社, 2021. 4

ISBN 978 - 7 - 5682 - 9690 - 8

I. ①热… II. ①葛… ②罗… III. ①热塑性 - 聚氨酯 - 弹性体 - 高分子材料
IV. ①TQ323. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2021) 第 058968 号

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010)68914775(总编室)

(010)82562903(教材售后服务热线)

(010)68948351(其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 保定市中华美凯印刷有限公司

开 本 / 787 毫米 × 1092 毫米 1/16

印 张 / 17.5

字 数 / 391 千字

版 次 / 2021 年 4 月第 1 版 2021 年 4 月第 1 次印刷

定 价 / 79.00 元

责任编辑 / 孙 澍

文案编辑 / 孙 澍

责任校对 / 周瑞红

责任印制 / 李志强

图书出现印装质量问题, 请拨打售后服务热线, 本社负责调换

聚氨酯是一种新兴的有机高分子材料，被誉为“第五大塑料”。热塑性聚氨酯弹性体（TPU）是第一个发明的聚氨酯材料，也是目前发展最快的聚氨酯品种之一。热塑性聚氨酯弹性体独特的软硬段交替排列的分子结构，使其既保持橡胶的高弹性又具有塑料的高硬度和高强度。TPU 具有高强度、高耐寒、高耐磨、隔音、耐溶剂、耐屈挠、耐老化、黏结力强、硬度范围广等优异性能，被广泛应用于国防军工、电子电器、石油化工、资源勘探、医疗卫生、运动装备等高端制造领域，是上述产业转型升级的关键材料，也是国家重点扶持发展的新材料。

本书是目前国内唯一一本对热塑性聚氨酯弹性体材料进行全面论述的图书，结合科研和教学的成果，本书系统介绍了热塑性聚氨酯弹性体的发展历史、主要原料及助剂、性能特点、合成化学原理和加工成型工艺。重点阐述了医用热塑性聚氨酯弹性体、阻尼热塑性聚氨酯弹性体、阻燃热塑性聚氨酯弹性体、含能热塑性聚氨酯弹性体、生物基热塑性聚氨酯弹性体、自修复热塑性聚氨酯弹性体、抗静电热塑性聚氨酯弹性体的结构与性能及应用，并且对热塑性聚氨酯弹性体材料发展趋势也进行了综合论述。本书对了解国内外热塑性聚氨酯弹性体的学术研究成果、指导新型热塑性聚氨酯弹性体的研制和应用、推动我国新材料行业技术水平的发展具有重要的应用价值，对于从事聚氨酯材料行业的科研、生产以及教学的科技人员均具有重要的参考价值。本书适合作为高等院校、研究院所高分子专业及相关专业的教材，同时也可供从事聚氨酯材料生产、加工、应用的广大科技工作者和研究人员参考。

本书编写过程得到邹肖斌、刘晓丽、张泽豪、安明月、王贺祥等人的帮助和支持，在此一并表示感谢。限于编者水平，书中不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者
2020年8月

目 录

CONTENTS

第1章 绪论	001
1.1 概述	001
1.2 热塑性聚氨酯弹性体的发展概况	002
1.3 热塑性聚氨酯弹性体的分类	004
1.4 热塑性聚氨酯弹性体的结构与性能	005
1.4.1 TPU 的结构特点	005
1.4.2 TPU 结构表征技术	007
1.4.3 TPU 的性能	011
1.4.4 影响 TPU 结构与性能的因素	015
参考文献	017
第2章 主要原料及助剂	020
2.1 低聚物二元醇	020
2.1.1 聚酯二元醇	020
2.1.2 聚醚二元醇	026
2.1.3 其他低聚物二元醇	032
2.2 二异氰酸酯	038
2.2.1 合成方法	038
2.2.2 主要二异氰酸酯	040
2.3 扩链剂	048
2.3.1 醇类扩链剂	048
2.3.2 胺类扩链剂	052
2.3.3 醇胺类扩链剂	054
2.4 非异氰酸酯热塑性聚氨酯原料	054
2.4.1 胺类化合物	054
2.4.2 环碳酸酯	055
2.5 主要助剂	055

2.5.1	催化剂	055
2.5.2	水解稳定剂	060
2.5.3	溶剂及增塑剂	061
2.5.4	防老化剂和稳定剂	063
2.5.5	脱模剂	064
2.5.6	着色剂	065
2.5.7	其他助剂	065
参考文献		065
第3章 热塑性聚氨酯弹性体合成工艺		067
3.1	热塑性聚氨酯弹性体合成基础反应	067
3.1.1	生成氨酯基的反应	067
3.1.2	生成脲基的反应	067
3.1.3	生成脲基甲酸酯基的反应	068
3.1.4	生成缩二脲基的反应	068
3.1.5	非异氰酸酯聚氨酯的合成反应	068
3.2	热塑性聚氨酯弹性体合成反应特点及影响因素	069
3.3	热塑性聚氨酯弹性体结构参数	071
3.3.1	软段的含量和分子量	071
3.3.2	硬段的含量和分子量	071
3.3.3	异氰酸酯指数	072
3.3.4	TPU 的聚合度	072
3.4	热塑性聚氨酯弹性体合成配方设计	073
3.4.1	软段及其分子量的确定	073
3.4.2	二异氰酸酯化合物的确定	073
3.4.3	硬段含量的确定	074
3.4.4	异氰酸酯指数的确定	074
3.4.5	配方的计算	074
3.5	热塑性聚氨酯弹性体合成方法	075
3.5.1	本体聚合法	076
3.5.2	溶液聚合法	086
3.6	热塑性聚氨酯弹性体合成质量控制技术	088
3.6.1	基本原则	088
3.6.2	原材料质量控制	088
3.6.3	合成过程的质量控制	089
参考文献		090
第4章 热塑性聚氨酯弹性体加工成型工艺		092
4.1	热塑性聚氨酯弹性体颗粒的干燥处理	092
4.2	注射成型工艺	093
4.2.1	注塑成型机	093

4.2.2 模具设计	096
4.2.3 注射条件	097
4.3 挤出成型工艺	098
4.3.1 管材挤出成型	099
4.3.2 电线电缆护套挤出成型	101
4.3.3 薄膜和片材挤出成型	102
4.3.4 挤出熔涂成型	103
4.4 压延成型工艺	105
4.5 吹塑成型工艺	107
4.6 发泡成型工艺	108
4.7 3D 打印成型工艺	111
4.8 溶液成型工艺	115
4.8.1 溶剂的选择	115
4.8.2 成型工艺	115
参考文献	118
第5章 医用热塑性聚氨酯弹性体	120
5.1 概述	120
5.2 医用热塑性聚氨酯弹性体的特有性能	121
5.2.1 生物相容性	121
5.2.2 表面性能	122
5.2.3 生物稳定性	123
5.2.4 其他性能	124
5.3 医用热塑性聚氨酯弹性体的改性	125
5.3.1 本体改性	125
5.3.2 表面修饰	127
5.3.3 其他改性方法	130
5.4 医用热塑性聚氨酯弹性体的主要应用	131
5.4.1 人造器官	131
5.4.2 医用导管	134
5.4.3 其他应用	136
5.5 前景及展望	140
参考文献	141
第6章 阻尼热塑性聚氨酯弹性体	144
6.1 概述	144
6.2 热塑性聚氨酯弹性体的阻尼机理	145
6.3 阻尼热塑性聚氨酯弹性体的动态力学性能与阻尼性能评价方法	147
6.3.1 动态力学性能	147
6.3.2 阻尼性能的分析方法	148
6.4 影响 TPU 材料阻尼性能的因素	152

6.4.1	材料本身结构的影响	152
6.4.2	聚合物共混的影响	155
6.4.3	填料的影响	156
6.4.4	环境因素	156
6.4.5	气泡的影响	157
6.5	阻尼 TPU 的改性方法	158
6.5.1	共聚法	158
6.5.2	互穿聚合物网络法	160
6.5.3	共混法	163
6.5.4	填料与 IPN 共改性	167
6.5.5	其他方法	168
6.6	发展与趋势	170
	参考文献	170
第 7 章	阻燃热塑性聚氨酯弹性体	174
7.1	概述	174
7.2	热塑性聚氨酯弹性体的燃烧	175
7.2.1	燃烧机理	175
7.2.2	燃烧产生的危害	176
7.3	阻燃 TPU 阻燃性能的表征方法	177
7.3.1	微观方法	177
7.3.2	宏观方法	178
7.4	添加型阻燃热塑性聚氨酯弹性体	183
7.4.1	阻燃剂的选择及阻燃机理	183
7.4.2	含卤阻燃热塑性聚氨酯弹性体	186
7.4.3	无卤阻燃热塑性聚氨酯弹性体	188
7.5	反应型阻燃热塑性聚氨酯弹性体	204
7.5.1	硬段阻燃热塑性聚氨酯弹性体	205
7.5.2	软段阻燃热塑性聚氨酯弹性体	208
7.6	阻燃 TPU 的发展趋势	213
	参考文献	214
第 8 章	含能热塑性聚氨酯弹性体	217
8.1	概述	217
8.2	含能热塑性聚氨酯弹性体的特有性能	219
8.2.1	生成焓	219
8.2.2	相容性	227
8.2.3	安全性能	230
8.3	典型含能热塑性聚氨酯弹性体	230
8.3.1	GAP 基热塑性聚氨酯弹性体	230
8.3.2	BAMO 基热塑性聚氨酯弹性体	235

8.3.3	PGN 基热塑性聚氨酯弹性体	241
8.3.4	PolyNIMMO 基热塑性聚氨酯弹性体	242
8.4	含能热塑性聚氨酯弹性体的应用	242
8.4.1	含能热塑性聚氨酯弹性体在发射药中的应用	243
8.4.2	含能热塑性聚氨酯弹性体在固体推进剂中的应用	244
8.4.3	含能热塑性聚氨酯弹性体在 PBX 炸药中的应用	244
8.5	含能热塑性聚氨酯弹性体的发展趋势	246
	参考文献	246
第 9 章	其他热塑性聚氨酯弹性体	249
9.1	生物基热塑性聚氨酯	249
9.1.1	基于生物基小分子二元醇的生物基 TPU	250
9.1.2	基于生物基低聚物二元醇的生物基 TPU	251
9.1.3	生物基 TPU 的主要应用	253
9.2	自修复热塑性聚氨酯弹性体	255
9.2.1	自修复材料及其分类	255
9.2.2	自修复 TPU	255
9.2.3	自修复 TPU 的主要应用	262
9.3	抗静电 TPU	262
9.3.1	抗静电 TPU 的分类	263
9.3.2	影响 TPU 抗静电性能的主要因素	263
9.3.3	典型抗静电 TPU	265
9.3.4	抗静电剂 TPU 的主要应用	267
	参考文献	268

第1章

绪论

1.1 概述

热塑性弹性体 (thermoplastic elastomer, TPE) 是指性能与热固性橡胶相似而其加工工艺与塑料类似的一类高分子材料。TPE 分子结构中同时存在塑性链段 (硬段, HB) 和弹性链段 (软段, SB)。由于硬段和软段在热力学上是不相容或不完全相容的, 因此 TPE 既具有热塑性, 又具有弹性。TPE 在常温或低温时会显示橡胶的弹性, 高温下又可以塑化成型。TPE 具有相互作用的交联网络结构, 这种交联主要以物理交联为主, 不需要硫化便可加工成型, 而且加工过程产生的边角料及废料均可重复使用, 因此 TPE 广泛应用于汽车、建筑、电线、电缆、电子产品、食品包装、医疗器械等领域。

热塑性弹性体是 20 世纪 60 年代发展起来的一类高分子材料, 它兼有塑料和橡胶的特点。作为热塑性弹性体的必要条件有: ①整个高分子链的一部分由具有橡胶弹性的链段所组成; ②在常温下, 其高分子链之间会形成三维网状结构, 从而约束大分子运动的某种成分存在, 这些“约束成分”起着分子间化学或物理的交联作用和补强效应。但在较高温度下, 这些“约束成分”在热的作用下会丧失其“约束”能力, 聚合物可以通过加热熔融塑性加工成型。这种化学或物理交联的可逆性正是热塑性弹性体不可缺少的条件。换句话说, 这种弹性体的“约束成分”起着类似硫化橡胶交联点的作用, 在常温下拉伸时不致使高分子链之间产生大的滑动; 而在高温时, 这种成分失去作用, 弹性体能够熔融, 又可像熔融塑料一样自由流动。

热塑性弹性体按生产方法可分为: ①化学合成型热塑性弹性体, 主要是由不同化学组分的嵌段组成, 其大分子链通常具有 ABA 或 $(AB)_n$ 结构, 是纯的共聚物; ②共混型热塑性弹性体, 通常是由弹性体和塑料通过机械共混方法制备, 是共混型聚合物。热塑性弹性体按化学组成可分为聚苯乙烯类、聚烯烃类、聚氯乙烯类、聚氨酯类、聚酯类、聚酰胺类等。

TPE 与热固性橡胶的差异在于两者不同的交联方式。热固性橡胶主要是化学交联而形成的三维不可逆结构 (不同情况也存在不同程度的物理交联)。而 TPE 的交联完全依赖于结晶性硬段的物理交联, 这种交联是可逆的, 一般在熔点 (T_m) 以上这种交联点被破坏, 但由于其硬段与软段的热力学不相容, 在 T_m 以上, 仍为两相结构。

与热固性橡胶相比, TPE 具有如下优点。

- (1) 生产工艺过程简单, 生产周期短, 成本较低。
- (2) 生产工艺易于实现自动化连续操作, 生产效率高。

- (3) TPE 制品组成一般较简单, 有利于消除生产中称量等误差, 便于产品质量控制。
 - (4) TPE 边角余料、制品可以循环加工再利用且多次重复加工后仍能保持其原有特性。
 - (5) 工艺简单, 故生产过程所需能耗低。
 - (6) TPE 性能兼具塑料和弹性体的大部分性能, 而且填补了两者之间的空白。
- 与热固性橡胶材料相比, TPE 的缺点和不足如下。

- (1) 大多数 TPE 材料在加工前需要干燥处理。
- (2) 一般要求成批生产。
- (3) 缺乏邵氏 A 硬度低于 50 的低硬度 TPE。
- (4) 在高温下熔融, 导致 TPE 使用温度必须远低于其熔点, 高于熔点就无法使用。

热塑性聚氨酯弹性体 (thermoplastic polyurethane, TPU) 是第一个可以热塑加工的弹性体, 是目前发展最快的 TPE 品种。TPU 是由二异氰酸酯、聚醚 (或聚酯) 等低聚物二元醇与小分子扩链剂构成的嵌段共聚物; 一般由二异氰酸酯及扩链剂构成硬段, 由低聚物二元醇柔性长链构成软段, 硬段和软段交替排列形成重复结构单元。除了含有氨基酯基团以外, TPU 分子内及分子间可形成氢键, 硬段和软段可形成微相区并产生微观相分离, 独特的分子结构使 TPU 成了一种既保持橡胶高弹性又具有塑料的高硬度和高强度的高分子合成材料。TPU 可以采用多种常规的塑料加工方法成型, 如注塑、挤出、流延、压延、吹塑等, 其废弃后仍可重复加工利用, 且在自然环境中能够自动降解成水和二氧化碳, 对环境不造成任何污染。通过独特分子结构设计、特殊物理/化学共混改性等手段以及材料的形貌控制技术, 可赋予 TPU 高强度、高耐寒、高耐磨、隔音、耐水、耐油、耐霉菌、耐溶剂、耐屈挠、耐老化、减振性好、黏结力强、硬度范围广等优异性能, 被广泛应用于国防军工、电子电器、石油化工、医疗卫生、运动装备等高端制造领域, 是相关产业转型升级的关键材料。通过采用不同种类的二异氰酸酯、低聚物二元醇和扩链剂等原料, 可以合成出性能各异的多种 TPU 产品。

1.2 热塑性聚氨酯弹性体的发展概况

早在 1937 年, 德国 Bayer 教授首次制备了商品名为 Perlon 的聚氨酯纤维, 后来美国杜邦 (Du Pont) 公司和英国帝国化学工业公司 (Imperial Chemical Industries, Ltd., ICI) 发现了聚氨酯的弹性性质, 但稳定性非常差无法实用。1942 年, Hanford 用二异氰酸酯和双羟基聚合物反应制备了 (AB)_n 型嵌段共聚物。1954 年, 杜邦公司报道了在水和酰氯存在下, 聚乙二醇 (PEG) 和甲苯二异氰酸酯 (toluene diisocyanate, TDI) 聚合制备得到弹性聚氨酯纤维, 其抗拉强度可达 13.8 MPa, 延伸率为 500%。1958 年, 美国杜邦公司报道并试制成功了世界上最早的热塑性聚氨酯弹性体产品, 名为 Fiber K, 这种材料是由聚醚二元醇和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (diphenyl-methane-diisocyanate, MDI) 制备的聚醚型 TPU。随后美国 Mobay 化学公司开发出 “Texin” 热塑性聚氨酯弹性体, 美国 Goodrich 公司开发出 “Estane” 热塑性聚氨酯弹性体, Estane 是可溶的, 具有拉伸强度 (tensile strength, 单位: MPa) 高、弹性好、耐磨性优异等优点, 可作为热塑性塑料加工。1966 年, Copper 比较了 TPU 与苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS) 的性能, 发现 TPU 具有热塑性弹性体性能实质是由于软、硬段之间存在相分离而不是由于氢键造成的。至此, 热塑性聚氨酯弹性体

受到了世界各国高分子科学工作者和工业生产部门的广泛关注。随着日本、英国、德国等相继投产,热塑性聚氨酯弹性体获得了蓬勃的发展。国外 TPU 的生产厂家以美、日、欧为主,已达 30 多家公司,TPU 主要生产公司包括美国路博润 (Lubrizol)、德国巴斯夫 (BASF)、德国科思创 (Covestro)、美国亨斯迈 (Huntsman) 等,截至 2017 年 TPU 全球产能约 200 万 t,上述公司占据了全球约 40% 的市场份额。

20 世纪 70 年代,日本引进了德国 TPU 生产设备。随后,TPU 生产技术从日本传入我国台湾。我国内地从 20 世纪 80 年代开始接触 TPU 生产技术,但一直未实现研发与工艺上的突破。国内对 TPU 的自主研究始于 1973 年的山西省化工研究所,后于 20 世纪八九十年代发展起来,先由天津聚氨酯塑料制品厂率先研制出,之后黎明化工研究院、烟台万华公司等也相继引进多条 TPU 生产线或采用自主研发的生产设备制备 TPU,主要用于制造生产鞋类、密封垫及密封橡胶。我国 TPU 行业经过近 50 年的发展,TPU 的产量和消费量均居世界各国的前列,业内出现了一批具有相当规模和竞争力的高新技术企业,在山东、浙江、广东等地形成了较大规模的 TPU 产业群。截至 2017 年我国 TPU 总生产能力为 40 万 t 左右(图 1-1),产能比较分散,方向偏向低端,技术开发能力薄弱,功能产品少,缺乏核心竞争力。但随着我国 TPU 的技术和产能持续发展,TPU 已成为聚氨酯弹性体材料中发展最快的领域,其消费量在 2017 年增加到 38 万 t,2018 年增加到 45 万 t。TPU 在聚氨酯弹性体中的比重逐年增加,2020 年已经达到 40% 左右。预计未来几年,TPU 的消费量将保持年均 10% 的增长速度,到 2022 年我国 TPU 消费量将达到 64 万 t,届时全球 1/4 的 TPU 将由我国提供。

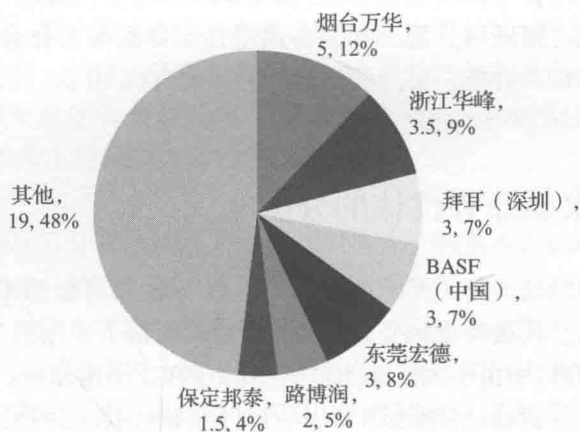


图 1-1 2017 年中国 TPU 产能分布 (万吨)

热塑性聚氨酯弹性体行业在我国发展时间相对较短,技术水平与国际水平仍存在一定的差距,属于国家重点扶持的新材料产业。2016 年中国石油和化学工业联合会发布《石油和化学工业“十三五”发展指南》提出,在化工新材料领域,积极开发新型热塑性弹性体。2017 年,工信部、国家发改委、科技部、财政部印发的《新材料产业发展指南》明确提出,发展不含塑化剂、可替代 PVC (聚氯乙烯) 的热塑性弹性体等医用高分子材料,提高卫生材料、药用包装的安全性。近年来,随着 TPU 技术水平的不断发展,其全球消费量也快速上升。根据国外权威机构预测,未来几年内全球 TPU 市场将保持 10% 的增长速度,其中制鞋

业和汽车行业将成为主要消费市场，也是消费增长最快的两大领域。国外拜耳（Bayer）公司和亨斯迈公司以制鞋材料为主，陶氏化学（Dow Chemical）、旭硝子公司与协和发酵等公司以汽车机械零部件为主。目前国内外不断推出新品种 TPU 产品并向新领域拓广，使得 TPU 材料现已成为发展最快的热塑性弹性体之一。TPU 的主要应用领域及其市场比例如图 1-2 所示。



图 1-2 TPU 的主要应用领域及其市场比例

我国 TPU 的未来发展趋势为：研制反应挤出法合成 TPU 的通用设备，实现 TPU 的高效、低成本合成；创建 TPU 材料新配方，发展 TPU 的 3D 打印成型和发泡成型等新型加工工艺；积极开发环保型 TPU 产品，如可降解 TPU、生物基 TPU 等，注重废旧 TPU 制品的回收利用；加大热塑性聚氨酯弹性体与聚氯乙烯、聚乙烯（PE）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）等多种合成树脂进行共混改性制备热塑性聚氨酯弹性体合金研究，降低 TPU 的生产成本，提高物理和加工性能；重点关注汽车轻量化 TPU 装备、医疗 TPU 器件、TPU 合成革等产品，开辟 TPU 应用市场新增长点。

1.3 热塑性聚氨酯弹性体的分类

TPU 根据合成所用的低聚物二元醇可分为聚醚型 TPU 和聚酯型 TPU 两类。聚醚型 TPU 由于其柔软的链段结构，其玻璃化转变温度和相对密度均低于聚酯型 TPU，机械性能较聚酯型 TPU 弱。但聚醚型 TPU 中由于大量疏水性醚键的存在，不易水解，且抗冲击性能好，多用于纺丝、鞋面、皮革等制品；聚酯型 TPU 具有良好的耐油性能和耐热性能，多用于轴承、结构支撑件等制品。TPU 按硬段结构分为氨酯型和氨酯脲型，分别由二醇扩链剂或二胺扩链剂获得。根据异氰酸酯种类的不同又可将 TPU 分为脂肪族型和芳香族型。脂肪族型 TPU 的耐紫外线性较好，但价格比较昂贵。芳香族型 TPU 价格相对较低，但容易发生光氧化，添加稳定剂和吸收剂可有效减缓芳香族型 TPU 的光氧化过程，但仍达不到脂肪族型 TPU 的程度。按有无交联，TPU 又可分为纯热塑性和半热塑性，前者是纯线性结构，无交联键；后者含有少量脲基甲酸酯等交联键。按加工工艺，TPU 可分为挤出级、注射级、压延级、吹塑级与发泡级。按照所制造成品，TPU 可分为异型件（各种机械零件）、管材（护套、棒型材）和薄膜（薄片、薄板）、涂料和纤维等。按照功能，TPU 可分为医用 TPU、阻燃 TPU、含能 TPU、阻尼 TPU 等。

1.4 热塑性聚氨酯弹性体的结构与性能

1.4.1 TPU 的结构特点

目前国际上将热塑性嵌段聚氨酯、聚氨酯脲和聚脲弹性体统称为 TPU，其在化学结构上几乎没有化学交联，基本呈线型结构，然而会存在一定量的物理交联，TPU 化学结构如图 1-3 所示。

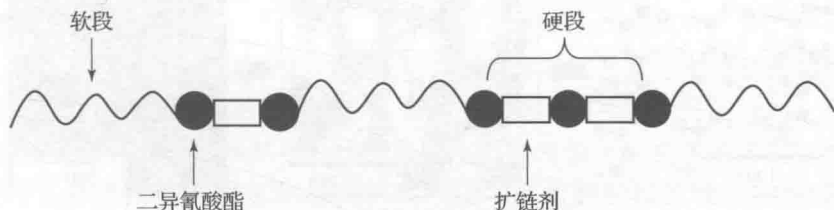


图 1-3 TPU 化学结构

TPU 的聚集态结构是决定其使用性能的主要因素，因此只有了解其分子结构特征才能获得具有预定聚集态结构和性能的聚氨酯材料。TPU 的分子结构含有多种不同的基团，包括组成柔性链段的亚甲基、酯基 ($-\text{COO}-$)、醚基等基团，称为软段；还包括组成刚性链段的芳基、氨基酯基、脲基等强极性基团，称作硬段。由于两者性质和结构的差异故两者是不相容的，软段和硬段在 TPU 聚合物中会各自聚集在一起形成各自相区，这种结构称为 TPU 的两相形态结构。不仅如此，TPU 还具有另一种形态结构，由于软段相中的聚酯或聚醚通常都是易结晶的聚合物，因此当分子量达到某种程度时就会部分结晶形成晶区和非晶区；同样在硬段相中的硬段即氨基酯或氨基酯脲含量较高时（分子量较大），亦可部分结晶形成晶区或非晶区。表征 TPU 的结构参数主要包括以下内容。

1. 内聚能

聚氨酯材料的性能与其分子结构有关，而基团是分子的基本组成结构。通常地，聚合物的各种性能，如力学性能、氢键、结晶度等均与基团内聚能的大小有关，TPU 分子结构中除含有氨基甲酸酯基以外，还含有酯基、脲基、缩二脲、脲基甲酸酯基、芳环及酯链中的一种或多种。各基团对分子间相互作用力的影响可用组分中各基团的内聚能来表示。酯基的内聚能比聚醚和脂肪烃的内聚能要高。脲基和氨基甲酸酯基的内聚能高、极性高，因此聚酯型 TPU 的强度比聚醚型 TPU 好。

2. 链段结构

TPU 是由软段和硬段构成的嵌段聚合物，其中聚醚或聚酯等低聚物二元醇组成软段，占聚氨酯质量分数的 50% ~ 80%，为重要组成部分。其对聚氨酯的弹性性能影响很大，对其低温性能和拉伸性能也存在一定的影响。所以软段的 T_g 是决定 TPU 性能的重要参数。二异氰酸酯和扩链剂构成的硬段，主要影响材料的高温性能。

3. 氢键

氢键存在于分子量中电负性较强的氧原子、氮原子及含氢原子的基团之间。氢键与基团内聚能有关。TPU 结构中存在大量氢键，不同的氢键对 TPU 聚集态结构和性能的影响也不

同。硬段的氨基甲酸酯或脲的极性强，氢键易存在于硬段之间，在硬段与软段间也存在少量的氢键。一般 TPU 中氢键键合—NH—（亚氨基）75%~95%，键合—C=O 基约 60%。存在于 TPU 硬段之间的氢键，即扩链剂和二异氰酸酯组成，会促使硬段的取向有序排列，对微相分离有利。而硬段和软段（低聚物二元醇）之间的氢键会使硬段混入软段当中，对微相分离不利。氢键越多，分子之间作用力越强，材料的强度越高。TPU 氢键网络可以通过分子模拟、计算及原子力显微镜（AFM）进行研究，如图 1-4 所示。

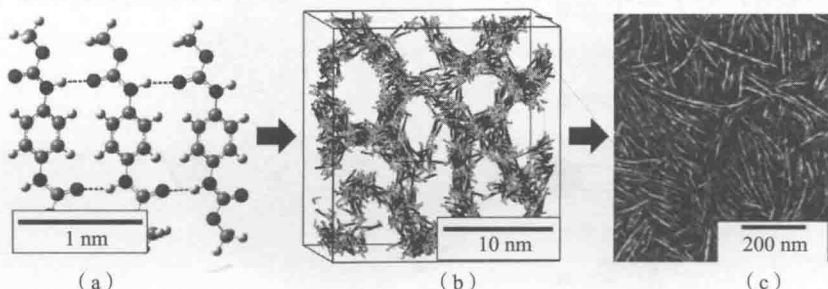


图 1-4 不同方法获得的 TPU 氢键网络

(a) 基于密度泛函法的量子力学计算模拟；(b) 耗散粒子动力学（DPD）模拟；
(c) AFM 获得的实验图像，其中较浅颜色的带状结构为 TPU 硬段

4. 微相分离

TPU 中软段和硬段在热力学上不相容存在微相分离，这是因为组成软段的聚醚或聚酯二元醇柔顺性很好，为无规卷曲状态，而组成硬段的二异氰酸酯和扩链剂中存在的烃基、芳香基、氨基甲酸酯基或取代脲基呈伸展成棒状，极性强，相互间的引力大容易聚集在一起，形成许多微区散布在软段相中，这种现象称为微相分离，TPU 的微相分离结构和结构模型如图 1-5 和图 1-6 所示。微区的结构和性质主要由两相结构单元的溶度参数差异和两相的相对含量大小两个因素决定。微观的相分离，使得硬段在软段中相互聚集从而产生了分散的小微区，并通过化学键与软段部分连接。这些微区形成键间有力的缔合，使之形成物理交联。这种物理交联与硫化橡胶弹性体中的化学交联具有同样的功能。在硬段的熔点（ T_m ）以上时这种硬微区将熔融，因此 TPU 可以用熔融加工的方法进行加工。另外，这种玻璃态硬嵌段的类填料作用还对弹性体产生增强作用。其原因是：①硬段微区形成分离相；②硬段微区具有一定的尺寸和均匀性；③链段间的化学键使两相间的黏结力得到保证。

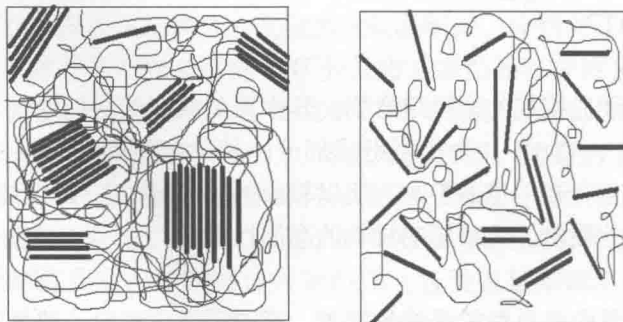


图 1-5 TPU 的微相分离结构



图 1-6 TPU 的结构模型

5. 物理交联

TPU 在化学结构上与混炼型和浇注型聚氨酯弹性体不同，其分子一般都是线型的，几乎不存在化学交联，但会有一定的物理交联。物理交联是一种存在于分子链间、当遇热或溶剂“连接点”可逆的一种状态，虽然不是化学交联但却起类似化学交联的作用。这种物理交联的存在，使得它兼具交联性聚氨酯材料的高强度、高耐磨等橡胶特性和线型材料的热塑性能。

6. 结晶性

分子链的结构规整，含极性基团及刚性基团越多的 TPU，分子之间的氢键越多，导致材料的结晶程度越高，力学性能也有所提高。TPU 材料的硬度、强度和软化点随着结晶程度的增加而增加，溶解性和断裂伸长率（elongation，单位：%）则相应降低。对于某些应用，如 TPU 胶黏剂，要求结晶快，以获得初粘力。某些热塑性聚氨酯弹性体因结晶性高而易脱模。结晶 TPU 材料经常由于折射光的各向异性而不透明。若在结晶 TPU 中引入少量支链或侧基，会使材料结晶性下降，交联密度增加到一定程度，软段失去结晶性，整个 TPU 可由较坚硬的结晶态变为弹性较好的无定形态。当 TPU 被拉伸时，拉伸应力可使链段的规整性提高，导致结晶性增强，进而会提高材料的硬度，而使其回弹性变差。

7. 取向

TPU 在拉伸过程中，硬段与软段分别取向，甚至会结晶，致使材料的模量和强度都提高了。降低软段分子量、氢键以及脲键和提高硬段含量（25% 以上）都会提高硬段的取向。在 90℃ 以下时，取向随着温度的升高而增加，在 90℃ 以上时则随着温度的升高而降低。取向行为会导致 TPU 产生高永久形变。

8. 分子量

TPU 的分子量在一定程度上对力学性能有较大的影响，通用的 TPU 分子量在 5 万左右，随后增加分子量对材料的有些性能影响不大，但却使其在有机溶剂中的溶解性能下降。

1.4.2 TPU 结构表征技术

热塑性聚氨酯弹性体的结构表征技术主要有红外光谱（infrared spectrometry, IR）法、核磁共振波谱（NMR）法和凝胶渗透色谱（GPC）法等。利用这些分子结构表征技术来确定热塑性聚氨酯弹性体的结构，作为聚合物还需要表征 TPU 的相对分子质量及相对分子质量分布。

1. 傅里叶变换红外光谱分析

红外光谱又称为分子振动光谱，是一种分子吸收光谱。当样品受到频率连续变化的红外

光照射时,若红外光谱辐射的某些频率与分子中的振动频率相同,分子就会吸收这些特定频率的辐射,在振动或转动过程中引起偶极矩的净变化,产生分子振动和转动能级从基态到激发态的跃迁,使相应于这些吸收区域的透射光强度减弱。记录红外光的百分透射比与波数关系的曲线,就得到红外光谱。红外光谱法具有操作简便、重复性好、取样少等优点。以往由于仪器的限制,红外光谱基本上只能用于定性分析及结构鉴定,但傅里叶变换红外光谱(FTIR)的出现,使红外光谱在准确度、测量误差、测量速度、应用范围等方面均取得了较大的发展。采用 FTIR 对热塑性聚氨酯弹性体进行结构鉴定是表征热塑性聚氨酯弹性体的基本分析手段之一。典型热塑性聚氨酯弹性体的 FTIR 谱峰归属可见表 1-1。

表 1-1 典型热塑性聚氨酯弹性体的 FTIR 谱峰归属

波数/ cm^{-1}	基团	振动方式
3 340 ~ 3 350	氨基甲酸酯基团中的—NH—	伸缩振动
2 920 ~ 2 930 和 2 850 ~ 2 860	—CH ₂ —和—CH ₃	伸缩振动
1 710 ~ 1 720	氨酯键中的—C=O	伸缩振动
1 520 ~ 1 530	氨酯键中仲酰胺的—NH—	面内弯曲振动
1 440 ~ 1 450	亚甲基中的 C—H	弯曲振动
1 400	甲基中的 C—H	弯曲振动
1 110	C—O—C	伸缩振动

当上述特征基团邻近为吸电子基团时,易造成特征基团产生电子跃迁,致使这些基团在红外光谱图中的特征吸收峰有向高波数方向移动的趋势,即发生“红移”;当上述特征基团邻近为给电子基团时,这些基团在红外光谱图中的特征吸收峰有向低波数方向移动的趋势,即发生“蓝移”。

2. 核磁共振波谱表征

核磁共振波谱对于单体结构分析,聚合物构型与构象的分析,立体异构体的鉴定,共聚物的组成定性、定量以及序列结构测定有着独特的优势,许多信息是其他方法难以提供的。常用于热塑性聚氨酯弹性体结构分析的 NMR 是¹H—NMR 和¹³C—NMR,热塑性聚氨酯弹性体中氢和碳原子的 NMR 共振峰位置(用化学位移表示)能准确地给出物质的结构,而根据¹H—NMR 共振峰强度的大小可以计算各基团的含量。

NMR 分析中,热塑性聚氨酯弹性体常选氘代二甲亚砜(DMSO-d₆)、氘代二甲基甲酰胺(DMF-d₇)以及氘代三氟醋酸(TEA-d₁)等为测试溶剂。将热塑性聚氨酯弹性体溶于上述溶剂后进行¹H—NMR 和¹³C—NMR 测试,将所得图谱与模型化合物的化学位移对照,进行峰形归属分析,最后可根据特征峰的指认来推断组成成分。此外在热塑性聚氨酯弹性体的合成过程中,NMR 还可以实时地检测单体和聚合物的结构和单体转化率,从而监测整个反应历程。在热塑性聚氨酯弹性体的合成过程中,通过在聚合物混合液中加入三氟乙酸酐(TFAA)使用¹H—NMR 监测氨基甲酸酯反应的完成程度。其原理是酸与醇反应不会形成氨基甲酸酯键,通过比较 TFAA 加入前后氨基甲酸酯与三氟乙酸酐相连的亚甲基上 H 原子共振峰面积的变化就可定量分析出氨基甲酸酯的含量。在热塑性聚氨酯弹性体的¹H—NMR 谱图